

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-149758

(P2001-149758A)

(43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコト(参考)
B 01 D 53/94		B 01 J 23/46	3 1 1 A
B 01 J 23/46	3 1 1	29/12	A
23/63		29/44	A
29/12		29/67	A
29/44		29/74	ZABA

審査請求 未請求 請求項の数103 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-353950(P2000-353950)	(71)出願人	500536308 ヴァルティオン テクニライネン ツツ キムスケスクス フィンランド国、エスボー 02150、ヴォ リミエヘンティエ 5
(22)出願日	平成12年11月21日(2000.11.21)	(72)発明者	仲辻 忠夫 フィンランド国、エスボー 02100、イタ ツーレンクーヤ 1 A 6
(31)優先権主張番号	1 9 9 9 2 4 8 1	(74)代理人	100079120 弁理士 牧野 逸郎
(32)優先日	平成11年11月22日(1999.11.22)		
(33)優先権主張国	フィンランド (F I)		
(31)優先権主張番号	2 0 0 0 0 6 1 7		
(32)優先日	平成12年3月16日(2000.3.16)		
(33)優先権主張国	フィンランド (F I)		
(31)優先権主張番号	2 0 0 0 2 0 5 2		
(32)優先日	平成12年9月18日(2000.9.18)		
(33)優先権主張国	フィンランド (F I)		

(54)【発明の名称】 窒素酸化物を接触分解するための触媒と方法

(57)【要約】

【課題】酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、また、高い反応温度においても、周期的なリッチ／リーン燃料供給方式にて供給した燃料を燃焼させ、この燃焼によって生成した排ガス中のNO_xを高い耐久性にて接触分解する方法とそのための触媒を提供する。

【解決手段】本発明の1つの側面に係わる触媒は、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる金属及び／又はその酸化物をゼオライトに担持させてなるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法において、上記触媒がロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びそれらの混合物から選ばれる金属及び／又はその化合物とゼオライトとからなり、上記金属及び／又はその化合物が上記ゼオライトに担持されてなるものであることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法。

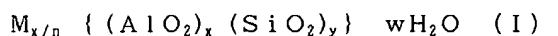
【請求項2】請求項1に記載の方法において、触媒の重量に基づいて、金属及び／又はその化合物とゼオライトとの合計量が少なくとも80%であり、好ましくは、少なくとも95%であることを特徴とする方法。

【請求項3】請求項1又は2に記載の方法において、金属及び／又はその化合物とゼオライトとの合計量に基づいて、上記金属及び／又はその化合物が約0.05%から約2%の範囲で、好ましくは、約0.1%から約1%の範囲でゼオライトに担持されていることを特徴とする方法。

【請求項4】請求項1、2又は3に記載の方法において、金属及び／又はその化合物が高度に分散されてゼオライトに担持されており、上記金属及び／又はその化合物の平均粒径が好ましくは約10nmよりも小さく、より好ましくは約6nmよりも小さく、最も好ましくは約3nmに等しいか、又は約3nmよりも小さいことを特徴とする方法。

【請求項5】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、ゼオライトの比表面積が約200m²/gから約900m²/gの範囲にあることを特徴とする方法。

【請求項6】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、ゼオライトが式(I)



(式中、Mはカチオンを示し、nはこのカチオンMの価数を示し、wは単位セル当りの水分子の数を示し、x及びyは単位セル当りの四面体の総数を示し、xは10から約1000の間の整数であり、y/xは約10から約300の間の値を示す。)で表わされる結晶単位セルを有することを特徴とする方法。

【請求項7】請求項6に記載の方法において、ゼオライトが式(I) (式中、Mはアルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンを示し、アルミニウムは好ましくは全部が他の金属元素で置換されている。)で表わされる単位セルを有する耐熱性のゼオライトをアンモニウム塩又はプロトン酸の水溶液で処理して、上記Mを一部又は全部、アンモニウムイオン又は水素イオンと置換することによって得られるものであることを特徴とする方法。

【請求項8】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、ゼオライトがβ-ゼオライトであることを特徴

とする方法。

【請求項9】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、金属及び／又はその化合物をゼオライトに担持させてなる触媒が、ロジウム及びパラジウムの水溶性塩を、好ましくは、pHを約4としたゼオライトの水性スラリーと接触させて、ゼオライトのカチオンをロジウム及び／又はパラジウムイオンと置換した後、好ましくは、水洗によって上澄みを除き、かくして得られた生成物を還元性又は酸化性の雰囲気中、約300°Cから約900°Cの範囲の温度、好ましくは、約400°Cから約600°Cの範囲の温度に加熱して、イオン交換したゼオライト上にロジウム及び／又はパラジウム及び／又はそれらの酸化物を生成させることによって得られるものであることを特徴とする方法。

【請求項10】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、触媒が基材の表面に層状に設けられて、触媒構造体とされ、その触媒層が触媒構造体の表面から20μm以上で、好ましくは、約200μmまでの厚みを有することを特徴とする方法。

【請求項11】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、触媒が粉末状又は粒子状であり、好ましくは、成形され、又は基材上に塗布されていることを特徴とする方法。

【請求項12】請求項11に記載の方法において、触媒がハニカム、環状又は球状の構造物に成形されているか、又は基材に塗布されて、ハニカム、環状又は球状の構造物とされていることを特徴とする方法。

【請求項13】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、リッチ／リーン行程の1周期が約5秒から120秒の間、好ましくは、約10秒から100秒の間であることを特徴とする方法。

【請求項14】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、リッチ行程の時間幅が約0.5秒から約10秒の間であることを特徴とする方法。

【請求項15】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、リーン行程の時間幅が約4.5秒から約90秒の間であることを特徴とする方法。

【請求項16】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、リッチ行程の間、生成する排ガスが、好ましくは、数百容量ppmの窒素酸化物、5～6容量%の水、2～3容量%の一酸化炭素、2～3容量%の水素、数千容量ppmの炭化水素及び0～0.5容量%の酸素を含むように、空気／ガソリン燃料重量比率を約10から約14の間に調整することを特徴とする方法。

【請求項17】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、リーン行程の間、生成する排ガスが、好ましくは、数百容量ppmの窒素酸化物、5～6容量%の水、数千容量ppmの一酸化炭素、数千容量ppmの水素、数千容量ppmの炭化水素及び5～10容量%の酸素を含むように、空気／ガソリン燃料重量比率を約20

から約40の間に調整することを特徴とする方法。

【請求項18】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、排ガスを約150℃から約500℃の範囲の温度、好ましくは、200～450℃の範囲の温度で触媒に接触させることを特徴とする方法。

【請求項19】先行する請求項のいずれかに記載の方法において、排ガスを約50000 hr⁻¹から100000 hr⁻¹の範囲の空間速度にて触媒に接触させることを特徴とする方法。

【請求項20】周期的にリッチ/リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガス中の窒素酸化物を接触分解するための触媒であって、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びそれらの混合物から選ばれる金属及び/又はそれらの酸化物とゼオライトとから実質的になり、上記金属及び/又はその酸化物が上記ゼオライトに担持されてなるものであることを特徴とする触媒。

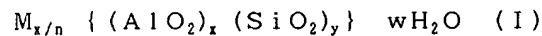
【請求項21】請求項20に記載の触媒において、触媒の重量に基づいて、金属及び/又はその化合物とゼオライトとの合計量が少なくとも80%であり、好ましくは、少なくとも95%であることを特徴とする触媒。

【請求項22】請求項20又は21に記載の触媒において、金属及び/又はその化合物とゼオライトとの合計量に基づいて、上記金属及び/又はその化合物が約0.05%から約2%の範囲で、好ましくは、約0.1%から約1%の範囲で担持されていることを特徴とする触媒。

【請求項23】請求項20、21又は22に記載の触媒において、金属及び/又はその化合物が高度に分散されてゼオライトに担持されており、上記金属及び/又はその化合物の平均粒径が好ましくは約10nmよりも小さく、より好ましくは約6nmよりも小さく、最も好ましくは約3nmに等しいか、又は約3nmよりも小さいことを特徴とする触媒。

【請求項24】請求項20から23のいずれかに記載の触媒において、ゼオライトの比表面積が約200m²/gから約900m²/gの範囲にあることを特徴とする触媒。

【請求項25】請求項20から24のいずれかに記載の触媒において、ゼオライトが式(I)



(式中、Mはカチオンを示し、nはこのカチオンMの価数を示し、wは単位セル当りの水分子の数を示し、x及びyは単位セル当りの四面体の総数を示し、xは10から約1000の間の整数であり、y/xは約10から約300の間の値を示す。)で表わされる結晶単位セルを有することを特徴とする触媒。

【請求項26】請求項25に記載の触媒において、ゼオライトが式(I) (式中、Mはアルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンを示し、アルミニウムは一部又は全部が他の金属元素で置換されている。)で表わ

される単位セルを有する耐熱性のゼオライトをアンモニウム塩又はプロトン酸の水溶液で処理して、上記Mを一部又は全部、アンモニウムイオン又は水素イオンと置換することによって得られるものであることを特徴とする触媒。

【請求項27】請求項20から26のいずれかに記載の触媒において、ゼオライトがβ-ゼオライトであることを特徴とする触媒。

【請求項28】請求項20から27のいずれかに記載の触媒において、金属及び/又はその化合物をゼオライトに担持させてなる触媒が、ロジウム及びパラジウムの水溶性塩を、好ましくは、pHを約4としたゼオライトの水性スラリーと接触させて、ゼオライトのカチオンをロジウム及び/又はパラジウムイオンと置換した後、好ましくは、水洗によって上澄みを除き、かくして得られた生成物を還元性又は酸化性の雰囲気中、約300℃から約900℃の範囲の温度、好ましくは、約400℃から約600℃の範囲の温度に加熱して、イオン交換したゼオライト上にロジウム及び/又はパラジウム及び/又はロジウム及び/又はパラジウム酸化物を生成させることによって得られるものであることを特徴とする触媒。

【請求項29】先行する請求項のいずれかに記載の触媒が基材の表面に層状に設けられて、触媒構造体とされ、その触媒層が触媒構造体の表面から20μm以上で、好ましくは、約200μmまでの厚みを有することを特徴とする触媒。

【請求項30】先行する請求項のいずれかに記載の触媒であって、触媒が粉末状であり、好ましくは、成形され、又は基材上に塗布されているものであることを特徴とする触媒。

【請求項31】請求項30に記載の触媒であって、ハニカム、環状又は球状の構造物に成形されたものであるか、又は基材に塗布されて、ハニカム、環状又は球状の構造物とされてなるものであることを特徴とする触媒。

【請求項32】周期的にリッチ/リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法において、上記触媒がロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びそれらの混合物から選ばれる第1の金属及び/又はそれらの化合物と、チタニア、ジルコニア、ハフニア及びこれらの混合物から選ばれる第2の金属化合物と、ゼオライトとからなり、少なくとも上記第1の金属及び/又はそれらの化合物が上記ゼオライトに担持されていることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法。

【請求項33】請求項32に記載の方法において、第2の金属化合物がゼオライトに担持されていることを特徴とする方法。

【請求項34】請求項32又は33に記載の方法において、触媒の重量に基づいて、第1の金属及び/又はそれ

らの化合物と第2の金属化合物とゼオライトとの合計量が少なくとも80%であり、好ましくは、少なくとも95%であることを特徴とする方法。

【請求項35】請求項32、33又は34に記載の方法において、第1の金属及び／又はそれらの化合物と第2の金属化合物とゼオライトとの合計量に基づいて、ロジウム、ロジウム酸化物及びそれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物が約0.05%から約2%の範囲で、好ましくは、約0.1%から約1%の範囲でゼオライトに担持されていることを特徴とする方法。

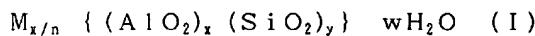
【請求項36】請求項32、33又は34に記載の方法において、第1の金属及び／又はそれらの化合物と第2の金属化合物とゼオライトとの合計量に基づいて、パラジウム、パラジウム酸化物及びそれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物が約0.5%から約5%の範囲で、好ましくは、約0.5%から約2%の範囲でゼオライトに担持されていることを特徴とする方法。

【請求項37】請求項32から36のいずれかに記載の方法において、第1の金属及び／又はそれらの化合物と第2の金属化合物とゼオライトとの合計量に基づいて、好ましくは、チタニア、ジルコニア及びそれらの混合物から選ばれる第2の金属化合物が約5%から約25%の範囲で、好ましくは、約10%から約20%の範囲で第1の金属及び／又はその化合物に担持されていることを特徴とする方法。

【請求項38】請求項32から37のいずれかに記載の方法において、第1の金属及び／又はそれらの化合物が高度に分散されてゼオライトに担持されており、上記第1の金属及び／又はそれらの化合物の平均粒径が好ましくは約10nmよりも小さく、より好ましくは約6nmよりも小さく、最も好ましくは約3nmに等しいか、又は約3nmよりも小さいことを特徴とする方法。

【請求項39】請求項32から38のいずれかに記載の方法において、ゼオライトの比表面積が約200m²/gから約900m²/gの範囲にあることを特徴とする方法。

【請求項40】請求項32から39のいずれかに記載の方法において、ゼオライトが式(I)



(式中、Mはカチオンを示し、nはこのカチオンMの価数を示し、wは単位セル当りの水分子の数を示し、x及びyは単位セル当りの四面体の総数を示し、xは10から約1000の間の整数であり、y/xは約10から約300の間の値を示す。)で表わされる結晶単位セルを有することを特徴とする方法。

【請求項41】請求項40に記載の方法において、ゼオライトが式(I) (式中、Mはアルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンを示し、アルミニウムは好ましくは全部が他の金属元素で置換されている。)で表わされる単位セルを有する耐熱性のゼオライトをアンモ

ニウム塩又はプロトン酸の水溶液で処理して、上記Mを一部又は全部、アンモニウムイオン又は水素イオンと置換することによって得られるものであることを特徴とする方法。

【請求項42】請求項32から41のいずれかに記載の方法において、ゼオライトがβ-ゼオライトであることを特徴とする方法。

【請求項43】請求項32から42のいずれかに記載の方法において、第1の金属及び／又はその化合物と第2の金属化合物とゼオライトに担持させてなり、窒素酸化物を窒素と酸素とに分解するための触媒が、(a)ロジウム及び／又はパラジウム塩の水溶液をゼオライトに接触させて、第1の接触生成物と上澄みを得、(b)上記上澄みを除去し、(c)上記第1の接触生成物を還元性又は酸化性の雰囲気中、約300°Cから約900°Cの範囲の温度、好ましくは、約400°Cから約600°Cの範囲の温度に加熱して、上記ゼオライト上にロジウム及び／又はパラジウム及び／又はロジウム酸化物及び／又はパラジウム酸化物を生成させ、(d)このようにして、ロジウム及び／又はパラジウム及び／又はロジウム酸化物及び／又はパラジウム酸化物を担持させたゼオライトを、好ましくは、ゾル状のチタニア、ジルコニア及び／又はハフニアと接触させて、第2の接触生成物を得、(e)上記第2の接触生成物を乾燥させ、約500°Cから約900°Cの範囲の温度、好ましくは、約600°Cから約800°Cの範囲の温度に加熱することによって、ゼオライトに担持させてなるものであることを特徴とする方法。

【請求項44】請求項32から43のいずれかに記載の方法において、触媒が基材の表面に層状に設けられて、触媒構造体とされ、その触媒層が触媒構造体の表面から20μm以上で、好ましくは、約200μmまでの厚みを有することを特徴とする方法。

【請求項45】請求項32から44のいずれかに記載の方法において、触媒が粉末状又は粒子状であり、好ましくは、成形され、又は基材上に塗布されていることを特徴とする方法。

【請求項46】請求項45に記載の方法において、触媒がハニカム、環状又は球状の構造物に成形され、又は基材に塗布されて、ハニカム、環状又は球状の構造物とされていることを特徴とする方法。

【請求項47】請求項32から46のいずれかに記載の方法において、リッチ／リーン行程の1周期が約5秒から120秒、好ましくは、約10秒から100秒の間であることを特徴とする方法。

【請求項48】請求項32から47のいずれかに記載の方法において、リッチ行程の時間幅が約0.5秒から約10秒の間であることを特徴とする方法。

【請求項49】請求項32から48のいずれかに記載の方法において、リーン行程の時間幅が約4.5秒から約9

0秒の間であることを特徴とする方法。

【請求項50】請求項32から49のいずれかに記載の方法において、リッチ行程の間、生成する排ガスが、好ましくは、数百容量ppmの窒素酸化物、5～6容量%の水、2～3容量%の一酸化炭素、2～3容量%の水素、数千容量ppmの炭化水素及び0～0.5容量%の酸素を含むように、空気／ガソリン燃料重量比率を約10から約14の間に調整することを特徴とする方法。

【請求項51】請求項32から50のいずれかに記載の方法において、リーン行程の間、生成する排ガスが好ましくは、数百容量ppmの窒素酸化物、5～6容量%の水、数千容量ppmの一酸化炭素、数千容量ppmの水素、数千容量ppmの炭化水素及び5～10容量%の酸素を含むように、空気／ガソリン燃料重量比率を約20から約40の間に調整することを特徴とする方法。

【請求項52】請求項32から51のいずれかに記載の方法において、排ガスを約150°Cから約500°Cの範囲の温度、好ましくは、200～450°Cの範囲の温度で触媒に接触させることを特徴とする方法。

【請求項53】請求項32から52のいずれかに記載の方法において、排ガスを約5000hr⁻¹から10000hr⁻¹の範囲の空間速度にて触媒に接触させることを特徴とする方法。

【請求項54】周期的にリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガス中の窒素酸化物を接触分解するための耐熱性触媒であって、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びそれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその酸化物と、チタニア、ジルコニア、ハフニア及びそれらの混合物から選ばれる第2の金属化合物と、ゼオライトとからなり、少なくとも上記第1の金属及び／又はその酸化物が上記ゼオライトに担持されてなるものであることを特徴とする触媒。

【請求項55】請求項54に記載の触媒において、第2の金属化合物が第1の金属及び／又はその酸化物と共にゼオライトに担持されてなるものであることを特徴とする触媒。

【請求項56】請求項54又は55に記載の触媒において、触媒の重量に基づいて、第1の金属及び／又はその化合物と第2の金属化合物とゼオライトとの合計量が少なくとも80%であり、好ましくは、少なくとも95%であることを特徴とする触媒。

【請求項57】請求項54、55又は56に記載の触媒において、第1の金属及び／又はその化合物と第2の金属化合物とゼオライトとの合計量に基づいて、ロジウム、ロジウム酸化物及びそれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物が約0.05%から約2%の範囲で、好ましくは、約0.1%から約1%の範囲で担持されていることを特徴とする触媒。

【請求項58】請求項54、55又は56に記載の触媒

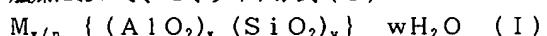
において、第1の金属及び／又はその化合物と第2の金属化合物とゼオライトとの合計量に基づいて、パラジウム、パラジウム酸化物及びそれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物が約0.5%から約5%の範囲で、好ましくは、約0.5%から約2%の範囲で担持されていることを特徴とする触媒。

【請求項59】請求項54から58のいずれかに記載の触媒において、第1の金属及び／又はその化合物と第2の金属化合物とゼオライトとの合計量に基づいて、好ましくは、チタニア、ジルコニア及びそれらの混合物から選ばれる第2の金属化合物が約5%から約25%の範囲で、好ましくは、約10%から約20%の範囲で担持されていることを特徴とする触媒。

【請求項60】請求項54から59のいずれかに記載の触媒において、第1の金属及び／又はその化合物が高度に分散されてゼオライトに担持されており、上記第1の金属及び／又はその化合物の平均粒径が好ましくは約10nmよりも小さく、より好ましくは約6nmよりも小さく、最も好ましくは約3nmに等しいか、又は約3nmよりも小さいことを特徴とする触媒。

【請求項61】請求項54から60のいずれかに記載の触媒において、ゼオライトの比表面積が約200m²/gから約900m²/gの範囲にあることを特徴とする触媒。

【請求項62】請求項54から61のいずれかに記載の触媒において、ゼオライトが式(I)



(式中、Mはカチオンを示し、nはこのカチオンMの価数を示し、wは単位セル当りの水分子の数を示し、x及びyは単位セル当りの四面体の総数を示し、xは10から約1000の間の整数であり、y/xは約10から約300の間の値を示す。)で表わされる結晶単位セルを有することを特徴とする触媒。

【請求項63】請求項62に記載の触媒において、ゼオライトが式(I) (式中、Mはアルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンを示し、アルミニウムは一部又は全部が他の金属元素で置換されている。)で表わされる単位セルを有する耐熱性のゼオライトをアンモニウム塩又はプロトン酸の水溶液で処理して、上記Mを一部又は全部、アンモニウムイオン又は水素イオンと置換することによって得たものであることを特徴とする触媒。

【請求項64】請求項54から63のいずれかに記載の触媒において、ゼオライトがβ-ゼオライトであることを特徴とする触媒。

【請求項65】請求項54から64のいずれかに記載の触媒において、第1の金属及び／又はその化合物と第2の金属化合物とをゼオライトに担持させてなり、窒素酸化物を窒素と酸素とに分解するための触媒が、(a)ロジウム及び／又はパラジウム塩の水溶液をゼオライトに

接触させて、第1の接触生成物と上澄みを得、(b) 上記上澄みを除去し、(c) 上記第1の接触生成物を還元性若しくは酸化性の雰囲気中、約300°Cから約900°Cの範囲の温度、好ましくは、約400°Cから約600°Cの範囲の温度に加熱して、上記ゼオライト上にロジウム及び／又はパラジウム及び／又はロジウム酸化物及び／又はパラジウム酸化物を生成させ、(d) このようにして、ロジウム及び／又はパラジウム及び／又はロジウム酸化物及び／又はパラジウム酸化物を担持させたゼオライトを、好ましくは、ゾル状のチタニア、ジルコニア及び／又はハフニアと接触させて、第2の接触生成物を得、(e) 上記第2の接触生成物を乾燥させ、約500°Cから約900°Cの範囲の温度、好ましくは、約600°Cから約800°Cの範囲の温度に加熱することによって、ゼオライトに担持させてなるものであることを特徴とする触媒。

【請求項6】請求項54から65のいずれかに記載の触媒が基材の表面に層状に設けられて、触媒構造体とされ、その触媒層が触媒構造体の表面から20μm以上で、好ましくは、約200μmまでの厚みを有することを特徴とする触媒。

【請求項6】請求項54から66のいずれかに記載の触媒において、触媒が粉末状であり、好ましくは、成形され、又は基材上に塗布されてなるものであることを特徴とする触媒。

【請求項6】請求項67に記載の触媒であって、触媒が成形され、又は基材に塗布されて、ハニカム、環状又は球状の構造物とされてなるものであることを特徴とする触媒。

【請求項6】燃料を周期的にリッチ／リーン条件下に供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法において、上記触媒がロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物と、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び酸化ネオジムから選ばれる第2の金属化合物とからなるものであることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法。

【請求項7】請求項69に記載の方法において、触媒の重量に基づいて、第1の金属及び／又はその化合物と第2の金属化合物との合計量が少なくとも80%であり、好ましくは、少なくとも95%であることを特徴とする方法。

【請求項7】請求項69又は70に記載の方法において、第1の金属及び／又はその化合物と第2の金属化合物との合計量に基づいて、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物が0.05～3%の範囲にあることを特徴とする方法。

【請求項7】請求項69、70又は71に記載の方法

において、第2の金属化合物が第1の金属及び／又はその化合物を担持してなるものであることを特徴とする方法。

【請求項7】請求項69、70又は71に記載の方法において、第2の金属化合物の一部は第1の金属及び／又はその化合物を担持しているが、第2の金属化合物の他の一部は第2の金属及び／又はその化合物を担持していないものであることを特徴とする方法。

【請求項7】請求項73に記載の方法において、第2の金属化合物の一部が第1の金属及び／又はその化合物を担持しており、更に、その上に上記第2の金属化合物の他の一部を担持しているものであることを特徴とする方法。

【請求項7】請求項69から74のいずれかに記載の方法において、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムがジルコニウム、セリウム、プラセオジム及び／又はネオジムの塩を中和及び／又は熱加水分解した後、空気中で焼成して得られたものであり、好ましくは、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムが対応する水酸化物を焼成して得られたものであることを特徴とする方法。

【請求項7】請求項69から75のいずれかに記載の方法において、触媒が基材の表面に層状に設けられて、触媒構造体とされ、その触媒層が触媒構造体の表面から20μm以上で、好ましくは、約200μmまでの厚みを有することを特徴とする方法。

【請求項7】請求項69から76のいずれかに記載の方法において、触媒が粉末状であり、好ましくは、成形され、又は基材上に塗布されることを特徴とする方法。

【請求項7】請求項69から77のいずれかに記載の方法において、リッチ／リーン行程の1周期が約5秒から120秒、好ましくは、約10秒から100秒の間であることを特徴とする方法。

【請求項7】請求項69から78のいずれかに記載の方法において、リッチ行程の時間幅が約0.5秒から約10秒の間であることを特徴とする方法。

【請求項8】請求項69から79のいずれかに記載の方法において、リーン行程の時間幅が約4.5秒から約90秒の間であることを特徴とする方法。

【請求項8】請求項69から80のいずれかに記載の方法において、リッチ行程の間、生成する排ガスが好ましくは、数百容量ppmの窒素酸化物、2～10容量%の水、1～5容量%の一酸化炭素、1～5容量%の水素、数千容量ppmの炭化水素及び0～0.5容量%の酸素を含むように、空気／ガソリン燃料重量比率を約10から約14の間に調整することを特徴とする方法。

【請求項8】請求項69から81のいずれかに記載の方法において、リーン行程の間、生成する排ガスが好ましくは、数百容量ppmの窒素酸化物、2～10容量%

の水、数千容量ppmの一酸化炭素、数千容量ppmの水素、数千容量ppmの炭化水素及び1～15容量%の酸素を含むように、空気／ガソリン燃料重量比率を約20から約40の間に調整することを特徴とする方法。

【請求項83】請求項69から82のいずれかに記載の方法において、排ガスを約150℃から約500℃の範囲の温度、好ましくは、200～450℃の範囲の温度に接触させることを特徴とする方法。

【請求項84】請求項69から83のいずれかに記載の方法において、排ガスを約5000hr⁻¹から10000hr⁻¹の範囲の空間速度にて接触させることを特徴とする方法。

【請求項85】燃料を周期的にリッチ／リーン条件下に供給して燃焼させ、生成する排ガス中の窒素酸化物を接触分解するための触媒であって、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその酸化物と、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び酸化ネオジムから選ばれる第2の金属化合物とからなることを特徴とする触媒。

【請求項86】請求項85に記載の触媒において、触媒の重量に基づいて、第1の金属及び／又はその化合物と第2の金属化合物との合計量が少なくとも80%であり、好ましくは、少なくとも95%であることを特徴とする触媒。

【請求項87】請求項85又は96に記載の触媒において、第1の金属及び／又はその化合物と第2の金属化合物との合計量に基づいて、第1の金属及び／又はその酸化物の量がロジウム及び／又はパラジウム換算にて0.05～3%の範囲にあることを特徴とする触媒。

【請求項88】請求項85、86又は87に記載の触媒において、第2の金属化合物が第1の金属及び／又はその化合物を担持していることを特徴とする触媒。

【請求項89】請求項85、86又は87に記載の触媒において、第2の金属化合物の一部は第1の金属及び／又はその化合物を担持しているが、第2の金属化合物の他の一部は第1の金属及び／又はその化合物を担持していないものであることを特徴とする触媒。

【請求項90】請求項89に記載の触媒において、第2の金属化合物の一部は第1の金属及び／又はその化合物を担持しており、更に、その上に第1の金属及び／又はその化合物を担持していない第2の金属化合物の他の一部を担持しているものであることを特徴とする触媒。

【請求項91】請求項90に記載の触媒において、第2の金属化合物の他の一部の量は、第1の金属及び／又はその酸化物と第2の金属化合物の他の一部との合計量に基づいて、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジム換算にて5～30%の範囲であることを特徴とする触媒。

【請求項92】請求項85～91のいずれかに記載の触

媒において、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムがジルコニウム、セリウム、プラセオジム及び／又はネオジムの塩を中和及び／又は熱加水分解した後、空気中で焼成して得られたものであることを特徴とする触媒。

【請求項93】請求項92に記載の触媒において、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムがジルコニウム、セリウム、プラセオジム及び／又はネオジムの塩を中和及び／又は熱加水分解した後、空気中で焼成して得られたものであることを特徴とする触媒。

【請求項94】請求項85～93のいずれかに記載の触媒において、液体媒体中に溶解させたロジウム及び／又はパラジウム塩を固体のジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムと、好ましくは、含浸又はイオン交換によって、接触させた後、得られた接触生成物を焼成することによって、第1の金属及び／又はその化合物を第2の金属化合物に担持させものであることを特徴とする触媒。

【請求項95】請求項94に記載の触媒において、液体媒体が水性媒体であり、そのpHが3から5の範囲、好ましくは、約4に保持されていることを特徴とする触媒。

【請求項96】請求項94又は95に記載の触媒において、接触生成物が300～900℃の温度で焼成されることを特徴とする触媒。

【請求項97】請求項89、94～96のいずれかに記載の触媒であって、第2の金属化合物の一部は第1の金属及び／又はその化合物を担持しているが、第2の金属化合物の他の一部は第1の金属及び／又はその化合物を担持していない触媒は、焼成後の接触生成物を水性媒体中、水酸化ジルコニウム、水酸化セリウム、水酸化プラセオジム及び水酸化ネオジムから選ばれる化合物と混合し、得られた混合物を焼成することによって得られるものであることを特徴とする触媒。

【請求項98】請求項97に記載の触媒において、得られた混合物を300～900℃の温度で焼成したものであることを特徴とする触媒。

【請求項99】請求項90、94～96のいずれかに記載の触媒であって、第2の金属化合物の一部は第1の金属及び／又はその化合物を担持しており、更に、その上に第2の金属化合物の他の一部を担持している触媒は、焼成後の接触生成物を液体媒体中に溶解させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム又は酸化ネオジムの前駆体と接触させ、次いで、必要に応じて、上記ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム又は酸化ネオジムの前駆体を加水分解した後、このようにして得られた生成物を焼成することによって得られるものであることを特徴とする触媒。

【請求項100】請求項99に記載の触媒において、液

体媒体が水性媒体であり、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム又は酸化ネオジムの前駆体が、中和及び／又は加水分解することによってジルコニウム、セリウム、プラセオジム及び／又はネオジムの酸化物及び／又は水酸化物となる水溶性のジルコニウム、セリウム、プラセオジム及び／又はネオジムの塩であることを特徴とする触媒。

【請求項101】請求項99に記載の触媒において、液体媒体が水性媒体であり、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム又は酸化ネオジムの前駆体がジルコニウム、セリウム、プラセオジム及び／又はネオジムの酸化物及び／又は水酸化物を焼成したものであることを特徴とする触媒。

【請求項102】請求項69から101のいずれかに記載の触媒が基材の表面に層状に設けられて、触媒構造体とされ、その触媒層が触媒構造体の表面から $20\mu\text{m}$ 以上で、好ましくは、約 $200\mu\text{m}$ までの厚みを有することを特徴とする触媒。

【請求項103】請求項69から102のいずれかに記載の方法において、触媒が成形され、又は基材に塗布されて、ハニカム、環状又は球状の構造物とされてなるものであることを特徴とする触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒素酸化物（主としてNOとNO₂とからなる。以下、NO_xという。）の触媒による分解、即ち、触媒分解（還元）のための方法に関する。詳しくは、本発明は、周期的なリッチ／リーン燃料供給行程（excursion：行程）にて燃料を供給して燃焼させ、生成した排ガスを触媒に接触させることによって、排ガス中のNO_xを接触分解する方法に関する。この方法は、例えば、自動車からの排ガスに含まれる有害な窒素酸化物を低減し、除去するために適している。

【0002】また、本発明は、特に、硫黄酸化物（主としてSO₂とSO₃とからなる。以下、SO_xという。）の存在下に周期的なリッチ／リーン燃料供給行程にて燃料を供給して燃焼させ、その燃焼によって生成する排ガス中のNO_xを接触分解するための触媒に関する。

【0003】ここに、本発明は、その第1の側面として、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる金属及び／又はその化合物とゼオライトとからなり、上記金属及び／又はその化合物が上記ゼオライトに担持されてなる触媒を用いる排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法とその触媒とに関する。

【0004】本発明は、第2の側面として、特に、SO_xの存在下に周期的なリッチ／リーン燃料供給行程にて燃料を高温で燃焼させ、その燃焼によって生成する排ガ

ス中のNO_xを接触分解するための触媒に関する。

【0005】ここに、本発明は、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物と、チタニア、ジルコニア、ハフニア及びこれらの混合物から選ばれる第2の金属化合物と、ゼオライトとをからなり、少なくとも上記第1の金属及び／又はその化合物が上記ゼオライトに担持されてなる触媒を用いる排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法とその触媒とに関する。

【0006】更に、本発明は、元素の周期律表（IUPAC 1990）の第8～10族から選ばれる後期遷移金属、特に、ロジウム及び／又はパラジウム又はそれらの混合物をチタニア及び／又はジルコニアからなる無機酸化物担体に担持させてなる触媒の活性を高温において保持する方法に関する。この方法によれば、例えば、約800°Cまでの燃焼温度で排出された排ガス中のNO_xを接触的に分解し、高除去率で除去することができる。

【0007】また、本発明は、第3の側面として、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物と、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び酸化ネオジムから選ばれる第2の金属化合物とからなる触媒を用いる排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法とその触媒とに関する。

【0008】本発明において、上記「行程」（excursion）なる用語は、空気／燃料比率が時間軸に沿ってその平均値からの両方への動き又は作業を意味する。上記「リッチ」なる用語は、問題とする燃料の空気／燃料比率が化学量論的な空気／燃料比率よりも小さいことを意味し、上記「リーン」なる用語は、問題とする燃料の空気／燃料比率が化学量論的な空気／燃料比率よりも大きいことを意味する。通常の自動車ガソリンでは、化学量論的な空気／燃料比率は約14.5である。また、本発明において、「触媒」は、燃料のリッチ／リーン燃焼の間、NO_xを除去するのために作動する触媒又はこれを含む構造体を意味する。

【0009】従って、本発明において、「周期的なリッチ／リーン燃料供給行程にて燃料を供給する」とは、ディーゼルエンジンやガソリンエンジンの燃焼室に、燃料の燃焼雰囲気を、リーン条件を主としつつ、上記リッチ条件とリーン条件との間で交互に周期的に振動させるよう、空気／燃料比率を調整しながら、燃料を供給、注入又は噴射することをいう。従って、リッチ／リーン行程は、リッチ／リーン条件と同義である。

【0010】従来、排ガスに含まれるNO_xは、例えば、これを酸化した後、アルカリに吸収させる方法や、還元剤としてアンモニア、水素、一酸化炭素又は炭化水素を用いて窒素に還元する等の方法によって除去されている。これらの従来の方法にはそれぞれ欠点がある。即

ち、前者の方法によれば、環境問題を防止するために、生成するアルカリ性の廃水を処理する手段が必要である。後者の方法によれば、例えば、アンモニアを還元剤として用いる場合であれば、アンモニアが排ガス中の NO_x と反応して塩類を形成し、その結果、触媒活性が低減する。他方、還元剤として水素、一酸化炭素又は炭化水素を用いる場合であれば、それら還元剤は、排ガスが NO_x よりも酸素を高濃度で含むので、その酸素と優先的に反応することとなり、かくして、 NO_x を実質的に低減しようとすれば、多量の還元剤を必要とすることとなる。

【0011】そこで、還元剤を用いることなしに、 NO_x を接触分解することが提案されている。しかし、 NO_x を直接に分解するために従来より知られている触媒は、その低い分解活性の故に、未だ実用化されていない。他方、還元剤として、炭化水素や酸素含有有機化合物を用いる NO_x の接触還元のための触媒として、種々のゼオライトが提案されている。特に、銅イオン交換ZSM-5やH型（水素型又は酸型）ゼオライトZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 = 30~40) が最適であるとされている。しかし、H型ゼオライトでさえ、十分な還元活性を有しておらず、特に、排ガス中に水分が含まれるとき、ゼオライト触媒は、ゼオライト構造の脱アルミニウムのために速やかに性能が低下することが知られている。

【0012】このような事情の下、 NO_x の接触還元のための一層高活性な触媒の開発が求められており、例えば、EP-A1-526099やEP-A1-679427 (JP-A2-5317647に相当する。) に記載されているように、最近、無機酸化物担体材料に銀又は銀酸化物を担持させてなる触媒が提案されている。この触媒は、酸化活性は高いものの、 NO_x に対する選択性が低いので、 NO_x の窒素への変換速度が遅いことが知られている。しかも、この触媒は、 SO_x の存在下に速やかに活性が低下する問題がある。これらの触媒は、完全なリーン条件下に炭化水素を用いて NO_x を選択的に還元する触媒作用を有するが、しかし、三元触媒に比べて、 NO_x 除去率が低く、作動する温度ウインドウ（温度域）が狭いために、このようなリーン NO_x 触媒の実用化を困難にしている。かくして、 NO_x の接触還元のための一層高耐熱性で高活性の触媒が緊急に求められている。

【0013】上述した問題を克服するために、「自動車技術者協会」(Society of Automotive Engineers)誌 (SAE) (1995年8月9日) に記載されているように、最近、 NO_x 貯蔵-還元システムが最も有望な方法として提案されている。この提案 (トヨタ自動車(株))によれば、燃料を周期的に短時間、化学量論量を上回る量にて燃焼室に供給する。リーン燃焼エンジンを備えている自動車は、非常に小さい燃料/空気比率で

駆動することができるので、従来のエンジンを備えた自動車よりも燃料消費率を低くすることができる。このようなリーン燃焼エンジンの NO_x 貯蔵-還元システムは、1~2分間隔の周期的な2工程によって NO_x を低減する。

【0014】即ち、第1の工程においては、(通常の)リーン条件下、白金触媒上で NO は NO_2 に酸化され、この NO_2 は K_2CO_3 や BaCO_3 のようなアルカリ化合物に吸着される。次いで、第2の工程のためのリッチ条件が形成され、このリッチ条件が数秒間、持続される。このリッチ条件下、上記吸着(貯蔵)された NO_2 は、ロジウム触媒上で炭化水素、一酸化炭素又は水素を用いて効率よく窒素に還元される。この NO_x 貯蔵-還元システムは、 SO_x の不存在下であれば、長期間にわたってよく作動する。しかし、 SO_x が存在すれば、リーン及びリッチいずれの条件下においても、アルカリ化合物上の NO_2 吸着サイトにおける SO_x の不可逆的吸着によって、触媒システムは急激に劣化する。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、また、高い反応温度においても、周期的なリッチ/リーン燃料供給方式にて供給した燃料を燃焼させ、この燃焼によって生成した排ガス中の NO_x を高い耐久性にて接触分解する方法を提供することを目的とする。本発明の方法によれば、リーン行程、即ち、酸化条件下において、 NO_x を還元触媒上で選択的に窒素と酸素に分解する。この還元触媒は、これによって生成する酸素と排ガスに含まれる酸素によって徐々に酸化される。次いで、これに続くリッチ行程、即ち、還元条件下において、酸化された上記触媒は、次のリーン行程に備えて、効率よく還元される、即ち、再生される。

【0016】また、本発明は、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、広い温度域において、周期的なリッチ/リーン燃焼のリーン行程において、 NO_x を窒素と酸素とに接触分解するための高度に耐久性の触媒を提供することを目的とする。

【0017】更に、本発明は、支持構造体に触媒を担持させてなる NO_x 接触分解のための触媒構造体を提供することを目的とする。

【0018】かくして、本発明によれば、第1の側面として、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる金属及び/又はその化合物とゼオライトとからなり、上記金属及び/又はその化合物が上記ゼオライトに担持されてなる触媒を用いる排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法とそのような触媒とを提供することを目的とする。

【0019】第2の側面として、本発明は、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、広い温度域を用いて、周期的なリッチ/リーン燃焼のリーン行程において、

て、NO_x を窒素と酸素とに接触分解するため特に高温域において高度に耐久性の触媒とそのような触媒を用いる排ガス中のNO_x の接触分解方法を提供することを目的とする。

【0020】かくして、本発明によれば、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物と、チタニア、ジルコニア、ハフニア及びこれらの混合物から選ばれる第2の金属化合物と、ゼオライトとかなり、少なくとも上記第1の金属及び／又はその化合物が上記ゼオライトに担持されてなる触媒を用いる排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法とそのような触媒とを提供することを目的とする。

【0021】従来の触媒は、600°Cよりも高い温度では、接触的にNO_x を分解することができないところ、本発明の触媒は、好ましい態様によれば、高温に曝した後も、150~600°Cの温度で活性が劣化しない。本発明によれば、800°Cのような高温においても、触媒活性の劣化を防止することができる。

【0022】更に、本発明によれば、第3の側面として、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物と、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び酸化ネオジムから選ばれる第2の金属化合物とからなる触媒を用いる排ガス中の窒素酸化物を接触分解する方法とそのような触媒とを提供することを目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第1の側面として、周期的なリッチ／リーン燃料供給行程にて供給した燃料を燃焼させ、これによって生成する排ガスを触媒に接触させて、排ガスに含まれるNO_x を接触分解する方法において、上記触媒がロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる金属及び／又はその酸化物とゼオライトとかなり、上記金属及び／又はその酸化物が上記ゼオライトに担持されてなるものである、NO_x を接触分解する方法が提供される。

【0024】ここに、上記「…とからなり、」(comprise)は、上記開示された成分は存在しなければならないが、しかし、更なる成分が存在してもよいことを意味する(Grubb, Ph. W., Patents in Chemistry and Biotechnology, 1986, p. 220)。基本的に相違する反応工程に加えて、本発明による方法は、SO_x によって汚染されるアルカリ化合物を用いないという点において、前述したトヨタ自動車(株)の方法と相違する。

【0025】本発明によれば、更に、周期的なリッチ／リーン燃料供給行程にて供給した燃料の燃焼によって生成した排ガス中の窒素酸化物を接触分解するための触媒であって、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パ

ラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる金属及び／又はその酸化物とゼオライトとから実質的になり、上記金属及び／又はその酸化物が上記ゼオライトに担持されてなる、NO_x を接触分解するための触媒が提供される。

【0026】ここに、「…とから実質的になり、」(consist essentially of)は、上記開示された成分は存在しなければならないが、しかし、その他の成分も、機能的に重要でない程度の量であれば存在してもよいことを意味する(上掲)。本発明による触媒は、一つの必須の成分を有するのみである、即ち、ゼオライトに担持させた金属及び／又はその酸化物を有するのみであるのに対して、前述したトヨタ自動車(株)の方法は、三つの成分、即ち、白金触媒、アルカリ化合物及びロジウム触媒を用いる。この点において、本発明による方法は、トヨタ自動車(株)の方法と相違する。

【0027】また、本発明によれば、第2の側面として、周期的なリッチ／リーン燃料供給行程にて燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、排ガスに含まれるNO_x を接触分解する方法において、上記触媒がロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその酸化物と、チタニア、ジルコニア、ハフニア及びこれらの混合物から選ばれる第2の金属化合物と、ゼオライトとかなり、少なくとも上記第1の金属及び／又はその酸化物が上記ゼオライトに担持されている、NO_x を接触分解する方法が提供される。好ましくは、上記第2の金属化合物は、ゼオライト上の上記第1の金属及び／又はその酸化物上に担持されている。ここに、上記「…とからなり、」は、前述したとおりである。

【0028】基本的に相違する反応工程に加えて、本発明による方法は、触媒のアルカリ性サイト上への不可逆的なSO_x の吸着によって劣化されるアルカリ化合物を用いないという点において、前述したトヨタ自動車(株)の方法と相違する。

【0029】本発明は、また、周期的なリッチ／リーン燃料供給行程にて供給した燃料の燃焼によって生成する排ガス中の窒素酸化物を接触分解することができる耐熱性触媒であって、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその酸化物と、チタニア、ジルコニア、ハフニア及びこれらの混合物から選ばれる第2の金属化合物と、ゼオライトとかなり、少なくとも上記金属及び／又はその酸化物が上記ゼオライトに担持されてなるものである、NO_x を接触分解する触媒が提供される。好ましくは、上記第2の金属化合物は、ゼオライト上の上記第1の金属及び／又はその酸化物上に担持されている。

【0030】単に例示的なモデルによれば、後期(late)遷移金属、特に、ロジウム及び／又はパラジウムの

粒子は、高温において、凝集し、及び／又は結晶を成長させ、それら凝集物及び／又は結晶は、有効面積を減少させ、かくして、触媒の活性を低減させる。そこで、触媒への前期(early)遷移金属(特に、チタン、ジルコニウム及び／又はハフニウム)の酸化物の添加によって、上記後期遷移金属の凝集や結晶成長を防止し、もって触媒活性を維持させるものと信じられる。

【0031】本発明による触媒は、单一の必須成分、即ち、ゼオライトに担持させた金属及び／又はその酸化物を有する点において、前記トヨタ自動車(株)の触媒と相違する。前記トヨタ自動車(株)の触媒は、NO_x吸着のために金属と炭酸バリウムのようなアルカリ化合物、即ち、白金触媒とアルカリ化合物とロジウム触媒とを用いる。本発明の触媒によれば、例えば、高速道路上を高速で連続走行したときに生じる600℃のような例外的に高い燃焼温度をも用いることができる。

【0032】更に、本発明によれば、第3の側面として、周期的なリッチ／リーン燃料供給方式にて供給した燃料を燃焼させ、これによって生成する排ガスを触媒に接触させて、排ガスに含まれるNO_xを接触分解するための方法とそのための触媒において、上記触媒がロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物と、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム、酸化ネオジム及びこれらの混合物から選ばれる第2の金属化合物とからなる、NO_xを接触分解する方法とそのような触媒が提供される。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明の第1の側面に係わる触媒は、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる金属及び／又はその化合物とゼオライトとかなり、上記金属及び／又はその化合物が上記ゼオライトに担持されてなるものである。

【0034】このような触媒は、それが上述した方法によって作動する限り、即ち、それがNO_xを分解すると共に、リーン条件下で酸化され、リッチ条件下で還元されて酸素を放出する限り、任意の触媒構造体とすることができる。本発明の触媒はまた、その効率を改善するための添加剤を含むことができる。しかしながら、金属及び／又はその酸化物とゼオライトの合計量は、触媒の重量に基づいて、好ましくは、少なくとも80%、特に、少なくとも95%を占める。

【0035】本発明の触媒は、ゼオライトとこれに担持させた上記金属及び／又はその酸化物との合計量に基づいて、金属換算にて、上記金属及び／又はその化合物(即ち、ロジウム、ロジウム酸化物、パラジウム、パラジウム酸化物又はこれらの混合物)を0.05～2%の範囲で含むことが好ましい。触媒における上記金属及び／又はその化合物の割合が金属換算にて2%を超えるとき

は、得られる触媒がNOのNO₂への酸化力とロジウム及び／又はパラジウムのロジウム及び／又はパラジウム酸化物への酸化力において過剰であるので、リーン条件下において、NO分解の接触反応の選択性が不十分である。他方、触媒における上記金属及び／又はその化合物の割合が金属換算にて0.05%をよりも少ないとときは、得られる触媒が触媒反応活性において劣る。特に、本発明によれば、触媒は、上記金属及び／又はその化合物を0.1～1%の範囲で含むことが好ましい。このような触媒を用いれば、空間速度に殆ど依存することなく、リッチ条件下にロジウム及び／又はパラジウム酸化物をロジウム及び／又はパラジウムに速やかに還元すると共に、リーン条件下で長期間にわたってNO_xを分解することができる。

【0036】本発明の好ましい態様によれば、上記金属及び／又はその化合物は、高度に分散した形でゼオライトに担持されており、その平均粒径は、好ましくは、10nmよりも小さく、特に好ましくは、6nmよりも小さく、最も好ましくは、3nm又はこれよりも小さい。本発明によれば、上記金属及び／又はその化合物をこのように微細な粒子としてゼオライトに均一に担持させることによって、触媒が特によく作動する。上記粒子の平均粒径は、例えば、透過型電子顕微鏡(TEM)による測定によって測定することができる。

【0037】本発明の触媒において用いられるゼオライトは、前記金属及び／又はその化合物を担持するための担体としてのみならず、リッチ条件下において、ロジウム及び／又はパラジウム酸化物のロジウム及び／又はパラジウム金属への還元力を高めて、ロジウム及び／又はパラジウム金属からロジウム及び／又はパラジウム酸化物への酸化を抑制する助触媒としての役割を有する。

【0038】本発明の触媒において用いられるゼオライト(担持操作前)の比表面積は、好ましくは、約200m²/gから約900m²/gの範囲である。

【0039】一般的に、本発明の触媒において用いられるゼオライトは、式(I)

$$M_{x/n} \{ (AlO_2)_x (SiO_2)_y \} wH_2O \quad (I)$$
 で表わされる結晶単位セルを有する。ここに、Mはカチオンを示し、nはこのカチオンMの価数を示し、wは単位セル当りの水分子の数を示し、x及びyは単位セル当りの四面体の総数を示し、xは10から約1000の間の整数であり、y/xは約10から約300の間の値を示す。

【0040】上記ゼオライトは、上記単位セル式(I)を耐熱性のゼオライト(式中、Mはアルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンを示し、アルミニウムは一部又は全部、特に好ましくは、全部が他の金属元素で置換されていてもよい。)をアンモニウム塩又はプロトン酸の水溶液で処理して、Mを一部又は全部、アンモニウムイオン又は水素イオンと置換することによって得

ことができる。本発明による好ましいゼオライトを調製する場合の代表的な出発物質は、Na- β -ゼオライト、Na-モルデナイト、Na-ZSM-5、Na-USY（超安定Y型ゼオライト）又はメタロケイ酸塩（metalsilicates）（そのアルミニウムが一部又は全部、他の金属元素、特に、Fe、Ga、Zn、La、Cu、Mo、Cr、Ge、Ti又はBによって置換されているゼオライト）である。耐熱性ゼオライトを処理するための代表的なアンモニウム塩は硫酸アンモニウムであり、代表的な酸は硫酸である。

【0041】上述したゼオライトのなかでは、高温にて耐久性を有するのみならず、ロジウム及び／又はパラジウムの担持効果にすぐれるので、 β -ゼオライトが最も好ましい。ゼオライトは、多孔質構造を有する結晶性のケイ酸アルミニウムであり、 β -ゼオライトは、特別な結晶構造を有するので、X線回折ピークによって同定することができる。 β -ゼオライトにおける $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、ゼオライト製造の条件によっても変動するが、通常、約20から約300の間である。

【0042】本発明によれば、ゼオライトに前記金属及び／又はその化合物を担持させてなる上述した触媒は、種々の方法によって調製することができる。

【0043】前記金属及び／又はその化合物をゼオライトに担持させてなり、窒素酸化物を窒素と酸素とに分解するための本発明による触媒を製造するための第1の方法は、ロジウム及びパラジウムの水溶性塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種、例えば、硝酸塩を含浸法やイオン交換法等の通常の方法によってゼオライトに担持させ、次いで、得られた生成物を酸化性又は還元性雰囲気中、300～900℃の温度で焼成して、上記ロジウム及びパラジウムの金属及び／又はその酸化物を生成させることとなる。

【0044】より詳細には、前記金属及び／又はその化合物をゼオライトに担持させてなる本発明による触媒は、次のような方法によって調製することができる。即ち、先ず、最初にゼオライトの水性スラリーを調製し、ロジウム及び／又はパラジウムの水溶性塩、例えば、硝酸塩を上記ゼオライトのスラリーに加え、ゼオライトのイオン交換サイトにロジウム及び／又はパラジウムイオンを固定する。この間、スラリーをロジウム及び／又はパラジウムの水酸化物が生成することのない約4.0のpHに保つ。次に、このように、ロジウム及び／又はパラジウムイオン交換したゼオライトを水洗して、このゼオライトから過剰の硝酸イオンを除くことによって、ロジウム及び／又はパラジウムを担持してなるゼオライトを得る。このようにして得られた生成物を空気又は水素のような酸化性又は還元性雰囲気中で300～900℃の温度、好ましくは、400～600℃の温度で焼成して、ゼオライト上にロジウム及び／又はパラジウムの金属及び／又はその酸化物を生成させ、かくして、ロジウ

ム及び／又はパラジウムの金属及び／又はその酸化物を担持してなるイオン交換ゼオライトからなる粉末触媒を得る。

【0045】本発明の触媒は、粉末や粒状物のような種々の形態にて得ることができる。従って、従来よりよく知られている任意の方法によって、ハニカム、環状物、球状物等のような種々の形状に成形することができる。触媒の調製に際して、必要に応じて、適当の添加物、例えば、成形助剤、補強材、無機纖維、有機バインダー等を用いることができる。本発明の触媒は、任意の形状の不活性な基材の表面に、例えば、ウォッシュコート法によって適用して、（例えば、塗布して、）表面に触媒層を有する触媒構造体とするのが有利である。上記不活性な基材は、例えば、コーニーライトのような粘土鉱物や、また、ステンレス鋼のような金属、好ましくは、Fe-Cr-Alのような耐熱性の金属からなるものであってよく、また、その形状は、ハニカム、環状、球状構造等であってよい。

【0046】特に、本発明によれば、得られる触媒構造体がリッチ／リーン行程において窒素酸化物に対して高い接触還元活性を有するよう、触媒は、その表面から20μm以上にわたる厚みを有するように、触媒構造体の表面層に含有させることが好ましい。上記触媒層の深さ又は厚みは、通常、200μm以下である。触媒層の厚みが200μmを越えても、触媒構造体は、触媒活性において、そのような厚みに見合った改善を得ることがなく、更に、そのように厚い触媒層を形成することは、生産コストの見地からも望ましくない。

【0047】また、本発明の触媒は、それ自体で、例えば、ハニカム、環状又は球状構造等の種々の触媒構造体にすることができる。一例を挙げれば、ゼオライトにロジウム及び／又はパラジウムを担持させてなる触媒と有機バインダーとの混合物を用意し、混練し、ハニカム構造体とし、これを乾燥させ、焼成することによって、上記触媒自体からなるハニカム触媒構造体を得ることができる。このようなハニカム触媒構造体は、その構造体の全体にわたって、ゼオライトにロジウム及び／又はパラジウムをゼオライトに担持させてなる上記触媒と同じ濃度で有する。従って、ハニカム触媒構造体は、その壁体の両側からそれぞれ20μm以上の厚みにわたって触媒を含むことができるように、その壁体の厚みが40μm以上であることが好ましい。

【0048】本発明の第2の側面に係わる触媒は、ロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその酸化物と、チタニア、ジルコニア、ハフニア及びこれらの混合物から選ばれる第2の金属化合物と、ゼオライトとからなり、少なくとも上記第1の金属及び／又はその酸化物は、上記ゼオライトに担持されている。好ましくは、上記第2の金属化合物も、上記第1の金属及び

/又はその酸化物と共に、上記ゼオライト上に担持されている。

【0049】かかる触媒は、それが上述した方法によって作動する限り、即ち、それがNO_xを分解すると共に、リーン条件下で酸化され、リッチ条件下で還元されて酸素を放出する限り、任意の形状の触媒構造体とすることができます。本発明の触媒はまた、その効率を改善するための添加剤を含むことができる。しかしながら、本発明の触媒において、第1の金属及び/又はその酸化物と第2の金属化合物とゼオライトとの合計量は、触媒の重量に基づいて、好ましくは、少なくとも80%、特に、少なくとも95%を占める。

【0050】本発明の触媒において、第1の金属及び/又はその化合物がロジウム、ロジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれるとき、その量は、金属換算にて、上記第1の金属及び/又はその化合物と第2の金属化合物とゼオライトの合計量に基づいて、0.05~2%の範囲であることが好ましい。触媒におけるロジウム及び/又はロジウム酸化物の割合が金属換算にて2%を越えるときは、得られる触媒において、ロジウムがロジウム酸化物に酸化されやすいので、リーン条件下において、NO分解の接触反応の選択性が不十分である。他方、触媒におけるロジウム及び/又はロジウム酸化物の割合が金属換算にて0.05%をよりも少ないとときは、得られる触媒が触媒反応活性において劣る。

【0051】このように、ロジウム、ロジウム酸化物又はこれらの混合物を第1の金属及び/又はその化合物として用いるとき、本発明によれば、触媒は、特に、ロジウム、ロジウム酸化物又はこれらの混合物を金属換算にて0.1~1%の範囲で含むことが好ましい。このような触媒を用いれば、リッチ条件下にロジウム酸化物をロジウムに速やかに還元すると共に、リーン条件下に殆ど空間速度への依存なしに、長期間にわたってNO_xを分解することができる。

【0052】本発明の触媒において、第1の金属及び/又はその化合物がパラジウム、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれるとき、その量は、金属換算にて、上記第1の金属及び/又はその化合物と第2の金属化合物とゼオライトの合計量に基づいて、0.5~5%の範囲であることが好ましい。触媒におけるパラジウム及び/又はパラジウム酸化物の割合が金属換算にて5%を越えるときは、得られる触媒において、パラジウムがパラジウム酸化物に酸化されやすいので、リーン条件下において、NO分解の接触反応（即ち、2NO→N₂+O₂）の選択性が不十分である。他方、触媒におけるパラジウム及び/又はパラジウム酸化物の割合が金属換算にて0.5%をよりも少ないとときは、得られる触媒が触媒反応活性において劣る。

【0053】このように、パラジウム、パラジウム酸化物又はこれらの混合物を第1の金属及び/又はその化合

物として用いるとき、本発明によれば、触媒は、特に、パラジウム、パラジウム酸化物又はこれらの混合物を金属換算にて0.5~2%の範囲で含むことが好ましい。このような触媒を用いれば、リッチ条件下にパラジウム酸化物をパラジウムに速やかに還元すると共に、リーン条件下に殆ど空間速度への依存なしに、長期間にわたってNO_xを分解することができる。

【0054】本発明によれば、第2の金属化合物は、チタニア（二酸化チタン）、ジルコニア（二酸化ジルコニウム）及びハフニア（二酸化ハフニウム）から選ばれ、好ましくは、チタニア（二酸化チタン）及びジルコニア（二酸化ジルコニウム）から選ばれる。触媒におけるその量は、第1の金属及び/又はその化合物と第2の金属化合物とゼオライトの合計量に基づいて、好ましくは、約5~25%の範囲である。触媒における第2の金属化合物の割合が25%を越えるときは、おそらくは第2の金属化合物がロジウム及び/又はパラジウム金属を被覆するためであるとみられるが、得られる触媒のNO_x還元活性が低い。しかし、触媒における第2の金属化合物の割合が5%を下回るときは、得られる触媒が熱安定性に乏しく、燃料の高温（例えば、約600°C）での連続燃焼の間に活性を失なうこととなる。

【0055】本発明によれば、特に、触媒は、第2の金属化合物を約10~20%の範囲で含むことが好ましく、これによって、高活性と高耐熱性との両方を達成することができる。

【0056】本発明の好ましい態様によれば、上記第1の金属及び/又はその化合物は、高度に分散した形でゼオライトに担持されており、その平均粒径は、好ましくは、10nmよりも小さく、特に好ましくは、6nmよりも小さく、最も好ましくは、3nm又はこれよりも小さい。本発明によれば、上記金属及び/又はその化合物をこのように微細な粒子としてゼオライトに均一に担持させることによって、触媒が特によく作動する。上記粒子の平均粒径は、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）による測定によって測定することができる。

【0057】本発明の触媒において用いられるゼオライトは、上記第1の金属及び/又はその化合物（と第2の金属化合物と）を担持するための担体としてのみならず、リッチ条件下において、第1の金属の酸化物の第1の金属への還元力を高めて、第1の金属からその酸化物への酸化を抑制する助触媒としての役割を有する。

【0058】ゼオライトのその他の点については、本発明の第1の側面との関連において説明したとおりである。

【0059】本発明によれば、ゼオライトに前記第1の金属及び/又はその化合物と第2の金属化合物を担持させてなる上述した触媒は、種々の方法によって調製することができる。

【0060】このように、第1の金属及び/又はその化

合物と第2の金属化合物とをゼオライトに担持させてなり、窒素酸化物を窒素と酸素とに分解するための本発明による触媒の製造方法は、好ましくは、(a)ロジウム及び／又はパラジウム塩の水溶液をゼオライトに接触させて、第1の接触生成物と上澄みを得、(b)好ましくは、上記第1の接触生成物を水洗して、上記上澄みを除去し、(c)上記第1の接触生成物を還元性若しくは酸化性の雰囲気中、約300°Cから約900°Cの範囲の温度、好ましくは、約400°Cから約600°Cの範囲の温度に加熱して、ゼオライト上にロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又はロジウム及び／又はパラジウム酸化物を生成させ、(d)このように、ロジウム及び／又はパラジウム及び／又はロジウム酸化物及び／又はパラジウム酸化物を担持させたゼオライトを、好ましくは、ゾル状のチタニア、ジルコニア及び／又はハフニアと接触させて、第2の接触生成物を得、(e)上記第2の接触生成物を乾燥させ、約500°Cから約900°Cの範囲の温度、好ましくは、約600°Cから約800°Cの範囲の温度に加熱する各工程からなる。

【0061】好ましくは、上記工程(c)において、ゼオライトは、約4のpHを有する水性スラリーとして用いて、ゼオライトのカチオンをロジウム及び／又はパラジウムイオンと交換する。ここに、パラジウムは、含浸を含む操作によって担持させるのが有利である。

【0062】本発明による第2の側面に係る触媒も、前述した本発明の第1の側面に係る触媒と同様に、粉末や粒状物のような種々の形態にて得ることができる。従って、本発明による第2の側面に係る触媒は、同様に、例えば、ハニカム、環状又は球状構造等の種々の触媒構造体にすることができる。

【0063】一例を挙げれば、ロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物とチタニア及び／又はジルコニアのような第2の金属化合物を担持させたゼオライト粉末触媒と有機バインダーとの混合物を用意し、混練し、ハニカム構造体とし、これを乾燥させ、焼成することによって、ハニカム触媒構造体を得ることができる。このようなハニカム触媒構造体は、その構造体の全体にわたって、ロジウム及び／又はパラジウムとチタニア及び／又はジルコニア等をゼオライトに担持させてなる触媒を同じ濃度で有する。従って、ハニカム触媒構造体は、その壁体の両側からそれぞれ20μm以上の厚みにわたって触媒を含むことができるよう、その壁体の厚みが40μm以上であることが好ましい。

【0064】このような本発明の第1又は第2の側面に係る触媒はいずれも、熱に対する抵抗にすぐれるのみならず、硫黄酸化物に対する抵抗性にもすぐれており、ディーゼルエンジンやリーンガソリンエンジン自動車の排ガス中のNOxの還元、即ち、脱硝するための触媒として用いるのに好適である。

【0065】本発明によれば、第1及び第2の側面に係

わる触媒はいずれも、好ましくは、燃料の燃焼雰囲気が前述したようなリッチ条件とリーン条件の間で振動する条件下での触媒反応、好ましくは、5～120秒間隔、特に好ましくは、10～100秒間隔で振動する条件下での触媒反応において用いられる。リッチ条件とリーン条件の時間幅は、好ましくは、それぞれ0.5～10秒の範囲であり、特に好ましくは、それぞれ4.5～90秒の範囲である。

【0066】リッチ条件は、燃料としてガソリンを用いる場合には、通常、エンジンの燃焼室に重量比で10～14の空気／燃料比率で燃料を周期的に噴射することによって形成される。リッチ条件下の典型的な排ガスは、数百容量ppmのNOx、5～10容量%の水、2～3容量%のCO、2～3容量%の水素、数千容量ppmの炭化水素及び0～0.5容量%の酸素を含む。一方、リーン条件は、燃料としてガソリンを用いる場合には、通常、エンジンの燃焼室に重量比で20～40の空気／燃料比率で燃料を周期的に噴射することによって形成される。リーン条件下の典型的な排ガスは、数百容量ppmのNOx、5～10容量%の水、数千容量ppmから2容量%のCO、数千容量ppmから2容量%の水素、数千容量ppmの炭化水素及び5～10容量%の酸素を含む。

【0067】本発明の触媒を用いるNOxの接触還元のための好適な温度は、個々のガス組成にもよるが、リッチ行程において、長期間にわたってNOxに対して有効な触媒反応活性を有するように、通常、150～500°Cの範囲であり、好ましくは、200～450°Cの範囲である。上記反応温度域においては、排ガスは、好ましくは、5000～100000hr⁻¹の範囲の空間速度で処理される。

【0068】本発明の方法に関して以上に説明したことは、本発明の触媒についてもあてはまり、その逆もまた、然りである。

【0069】本発明の方法によれば、上述したように、NOxを含む排ガスを周期的なリッチ／リーン行程において、上述した触媒に接触させることによって、酸素、硫黄酸化物又は水分の存在下においても、排ガス中のNOxを安定に且つ効率よく窒素と酸素とに接触分解することができる。

【0070】次に、本発明の第3の側面としてのNOxを接触分解する方法とそのための触媒について説明する。

【0071】本発明の第3の側面によれば、周期的なリッチ／リーン燃料供給方式にて供給した燃料を燃焼させ、これによって生成する排ガスを触媒に接触させて、排ガスに含まれるNOxを接触分解するための方法とそのための触媒において、上記触媒がロジウム、パラジウム、ロジウム酸化物、パラジウム酸化物及びこれらの混合物から選ばれる第1の金属及び／又はその化合物と、

ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム、酸化ネオジム及びこれらの混合物から選ばれる第2の金属化合物とからなるものである。

【0072】このような触媒において、上記第1及び第2の化合物は、触媒の重量に基づいて、少なくとも80%を占め、好ましくは、少なくとも95%を占める。また、触媒において、第1の化合物の割合は、第1及び第2の化合物の合計量に基づいて、その金属換算(即ち、ロジウム及び/又はパラジウム換算)にて、好ましくは、0.05~3%の範囲である。

【0073】本発明の触媒においては、好ましくは、第2の化合物の少なくとも一部は、第1の化合物を担持している。第1の態様によれば、実質的にすべての第2の化合物がすべての第1の化合物を担持している。第2の態様によれば、第2の化合物の一部は第1の化合物を担持しているが、第2の化合物の他の一部は第1の化合物を担持していない。第3の態様によれば、第2の化合物の一部は第1の化合物を担持しており、第2の化合物の他の一部は、このように、第1の化合物を担持した第2の化合物の上に更に担持されている。

【0074】本発明の触媒において用いられているジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び/又は酸化ネオジムは、ロジウム及び/又はパラジウム金属及び/又はそれらの酸化物を担持するための担体としてのみならず、リッチ条件下において、ロジウム及び/又はパラジウム酸化物のロジウム及び/又はパラジウム金属への還元力を強める助触媒としての役割を果たして、ロジウム及び/又はパラジウム金属からロジウム及び/又はパラジウム酸化物への酸化を抑制する。

【0075】上記第3の態様の触媒、即ち、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び/又は酸化ネオジムがロジウム及び/又はパラジウム金属及び/又はそれらの酸化物を担持しており、その上に更にジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び/又は酸化ネオジムを担持してなる触媒は、第1の態様の触媒、即ち、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び/又は酸化ネオジムがロジウム及び/又はパラジウム金属及び/又はそれらの酸化物のための担体である態様の触媒よりも、ロジウム及び/又はパラジウム金属からロジウム及び/又はパラジウム酸化物への酸化をよく抑えるので、その結果として、NO_xの還元性が向上する。

【0076】ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム又は酸化ネオジムは、それぞれジルコニウム、セリウム、プラセオジム又はネオジムの塩、例えば、オキシ硝酸ジルコニウム($ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$)、硝酸セリウム($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)、硝酸プラセオジム($Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)、硝酸ネオジム($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)等を中和及び/又は熱加水分解した後、乾燥し、空気中で焼成することによ

って得ることができる。

【0077】本発明によれば、必要に応じて、水酸化ジルコニウム、水酸化セリウム、水酸化プラセオジム又は水酸化ネオジム(例えば、 $Zr(OH)_4$ 、 $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ 、 $Ce(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_4$ 、 $Pr(OH)_3$ 、 $Nd(OH)_3$ 等)が、それらの酸化物の前駆体として好ましく用いられる。例えば、ロジウム及び/又はパラジウムイオンは上記水酸化物の水素イオン(プロトン)と容易に交換させることができるので、ロジウム及び/又はパラジウムをジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム又は酸化ネオジムに高分散させることができる。

【0078】本発明によれば、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び/又は酸化ネオジムにロジウム及び/又はパラジウム金属及び/又はその酸化物を担持させてなる第1の態様による触媒を製造する方法として種々のものを挙げることができる。

【0079】ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び酸化ネオジムから選ばれる少なくとも1種にロジウム及び/又はパラジウム金属及び/又はその酸化物を担持させてなる、窒素酸化物を窒素と酸素とに分解するための触媒を製造するための好ましい方法は、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び/又は酸化ネオジムにロジウム及びパラジウムの水溶性塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種、例えば、硝酸塩を含浸法やイオン交換法等のような通常の方法によって担持させ、次いで、得られた生成物を酸化性若しくは還元性雰囲気中、300~900℃の温度で焼成して、上記ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び/又は酸化ネオジム上にロジウム及び/又はパラジウムの金属及び/又はそれらの酸化物を生成させることからなる。

【0080】より詳細には、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び酸化ネオジムから選ばれる少なくとも1種にロジウム及び/又はパラジウム金属及び/又はその酸化物を担持させてなる、本発明による触媒は、次のような方法によって製造することができる。

【0081】即ち、先ず、水酸化ジルコニウム、水酸化セリウム、水酸化プラセオジム及び/又はネオジム水酸化物のスラリーを用意し、ロジウム及び/又はパラジウムの水酸化物が生成しないように、スラリーのpHを約4.0に保ちながら、このスラリーにロジウム及び/又はパラジウムの水溶性塩、例えば、ロジウム及び/又はパラジウムの硝酸塩を加えて、上記水酸化物のイオン交換サイトにロジウム及び/又はパラジウムイオンを固定する。次いで、このように、ロジウム及び/又はパラジウムイオンでイオン交換した水酸化物を水洗し、過剰の硝酸イオンを上記水酸化物から除去して、ロジウム及び/又はパラジウムを担持してなる水酸化物を得る。次いで、このようにして得た生成物を空気若しくは水素のような酸化性若しくは還元性雰囲気中、300~900℃

の範囲の温度、好ましくは、400～600°Cの範囲の温度で焼成して、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又はパラジウムの金属及び／又は酸化物を生成させ、かくして、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又はパラジウムの金属及び／又は酸化物を担持させてなる粉末触媒を得る。

【0082】本発明の触媒は、好ましくは、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムとこれに担持させたロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物の合計量に基づいて、ロジウム及び／又はパラジウムを金属及び／又はそれらの酸化物の形で、金属換算にて、0.05～3%の範囲で含む。

【0083】触媒におけるロジウム及び／又はパラジウムの量がロジウム及び／又はパラジウム換算にて3%よりも多いときは、得られる触媒がNOをNO₂にする酸化力において過剰となり、また、ロジウム及び／又はパラジウムをロジウム及び／又はパラジウム酸化物にする酸化力において過剰となり、その結果、リーン条件下において、NO分解の選択性が不十分となる。他方、触媒におけるロジウム及び／又はパラジウムの量がロジウム及び／又はパラジウム換算にて0.05%よりも少ないとときは、得られる触媒の触媒反応活性が不十分となる。

【0084】本発明によれば、特に、触媒は、ロジウム及び／又はパラジウム換算にて、ロジウム及び／又はパラジウムを0.1～1.5%の範囲で含むことが好ましい。そのような触媒を用いることによって、リッチ条件下において、ロジウム及び／又はパラジウム酸化物をロジウム及び／又はパラジウムに速やかに還元することができると共に、リーン行程において、空間速度に殆ど依存することなく、長期間にわたって窒素酸化物を接触分解することができる。

【0085】本発明によれば、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムと、ロジウム及び／又はパラジウムを担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムとからなる第2の態様による触媒の製造方法も、種々のものを挙げることができる。この第2の態様の触媒は、事実上、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムと、ロジウム及び／又はパラジウムを担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又はパラジウムとの（場合によっては緊密な）混合物である。

【0086】ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムと、ロジウム及び／又はパラジウムを担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムとからなる、窒素酸化物を窒素と酸素とに分解する本発明の触媒の好まし

い製造方法によれば、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又はパラジウムの水溶性塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種、例えば、硝酸塩を含浸法やイオン交換法等のような通常の方法にて担持させ、次いで、得られた生成物を酸化性若しくは還元性雰囲気中、300～900°Cの範囲の温度で焼成して、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又はパラジウムの金属及び／又は酸化物を生成させる。

【0087】この後、ジルコニア、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、水酸化セリウム、酸化プラセオジム、水酸化プラセオジム、酸化ネオジム及び水酸化ネオジムよりなる群から選ばれる少なくとも1種を、上述したロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物を担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムを含む水性スラリーと混合し、次いで、得られた生成物を乾燥させ、酸化性又は還元性雰囲気中、300～900°Cの範囲の温度で焼成する。

【0088】より詳細には、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムと、ロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物を担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムとからなる本発明の触媒は、次のような方法によって得ることができる。

【0089】即ち、先ず、ジルコニア、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、水酸化セリウム、酸化プラセオジム、水酸化プラセオジム、酸化ネオジム及び／又は水酸化ネオジムのスラリーを用意し、ロジウム及び／又はパラジウムの水酸化物が生成しないように、上記スラリーのpHを約4.0に保ちながら、このスラリーにロジウム及び／又はパラジウムの水溶性塩、例えば、ロジウム及び／又はパラジウムの硝酸塩を加えて、上記水酸化物又は酸化物のイオン交換サイトにロジウム及び／又はパラジウムイオンを固定する。次いで、このように、ロジウム及び／又はパラジウムイオンでイオン交換した水酸化物又は酸化物を水洗し、過剰の硝酸イオンをそれらから除去して、ロジウム及び／又はパラジウムを担持してなる水酸化物又は酸化物を得る。次いで、このようにして得た生成物を空気若しくは水素のような酸化性若しくは還元性雰囲気中、300～900°Cの範囲の温度、好ましくは、400～600°Cの範囲の温度で焼成して、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物を生成させ、かくして、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又はパラジウムの金属及び／又は酸化物を担持させてなる粉末触媒を得る。

【0090】この後、ジルコニア、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、水酸化セリウム、酸化プラセオジ

ム、水酸化プラセオジム、酸化ネオジム及び水酸化ネオジムよりなる群から選ばれる少なくとも1種を、ロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物を担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムを含む水性スラリーと混合し、次いで、得られた生成物を乾燥させ、酸化性又は還元性雰囲気中、300～900°Cの範囲の温度で焼成する。

【0091】ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムと、ロジウム及び／又はパラジウムを担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムとの混合物からなる本発明による触媒は、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムと、ロジウム及び／又はパラジウムを担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムとの合計量に基づいて、ロジウム及び／又はパラジウムを金属及び／又はそれらの酸化物の形で、金属換算にて、0.05～3%の範囲で含む。

【0092】触媒におけるロジウム及び／又はパラジウムの量がロジウム及び／又はパラジウム換算にて3%よりも多いときは、得られる触媒がNOをNO₂にする酸化力において過剰となり、また、ロジウム及び／又はパラジウムをロジウム及び／又はパラジウム酸化物にする酸化力において過剰となり、その結果、リーン条件下において、NO分解の選択性が不十分となる。他方、触媒におけるロジウム及び／又はパラジウムの量がロジウム及び／又はパラジウム換算にて0.05%よりも少ないときは、得られる触媒の触媒反応活性が不十分となる。

【0093】本発明によれば、特に、触媒は、ロジウム及び／又はパラジウム換算にて、ロジウム及び／又はパラジウムを0.1～1.5%の範囲で含むことが好ましい。そのような触媒を用いることによって、リッチ条件下において、ロジウム及び／又はパラジウム酸化物をロジウム及び／又はパラジウムに速やかに還元することができると共に、リーン行程において、空間速度に殆ど依存することなく、長期間にわたって窒素酸化物を接触分解することができる。

【0094】更に、本発明によれば、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムと、ロジウム及び／又はパラジウムを担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムとからなる触媒は、上記ロジウム及び／又はパラジウムを担持していないジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムをジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジム換算にて触媒の重量に基づいて5～30%の範囲で含むことが好ましい。

【0095】本発明による触媒において、上記ロジウム及び／又はパラジウムを担持していないジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジム

の量が30%よりも多いときは、得られる触媒は、リッチ／リーン行程において、NO分解に対する触媒反応活性が不十分である。他方、触媒において、上記ロジウム及び／又はパラジウムを担持していないジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムの量が5%よりも少ないとときは、得られる触媒は、反応の選択性において改善されない。

【0096】本発明によれば、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又は金属及び／又は酸化物を担持させ、更に、その上にジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムを担持させた第3の態様の触媒についても、種々の製造方法を挙げることができる。

【0097】このようなジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又は金属及び／又は酸化物を担持させ、更に、その上にジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムが担持させてなる、窒素酸化物を窒素と酸素とに分解する本発明による触媒の好ましい製造方法は、(1)ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及びパラジウムの水溶性塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種、例えば、硝酸塩を含浸法やイオン交換法等のような通常の方法によって担持させ、次いで、得られた生成物を酸化性又は還元性の雰囲気中、300～900°Cの温度で焼成して、上記ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジム上にロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物を生成させ、次いで、(2)更に、上記ロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物を担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジム上に水酸化ジルコニウム、水酸化セリウム、水酸化プラセオジム及び水酸化ネオジムよりなる群から選ばれる少なくとも1種を担持させ、この後、得られた生成物を酸化性又は還元性の雰囲気中、300～900°Cの温度で焼成することからなる。

【0098】より詳細には、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又は金属及び／又は酸化物を担持させ、更に、その上にジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムを担持させてなる本発明による触媒は、次のような方法によって製造することができる。

【0099】即ち、先ず、水酸化ジルコニウム、水酸化セリウム、水酸化プラセオジム及び／又は水酸化ネオジムのスラリーを用意し、ロジウム及び／又はパラジウムの水酸化物が生成しないように、上記スラリーのpHを約4.0に保ちながら、このスラリーにロジウム及び／又はパラジウムの水溶性塩、例えば、ロジウム及び／又はパラジウムの硝酸塩を加えて、上記水酸化物のイオン交

換サイトにロジウム及び／又はパラジウムイオンを固定する。次いで、このように、ロジウム及び／又はパラジウムイオンでイオン交換した水酸化物を水洗し、過剰の硝酸イオンを水酸化物から除去して、ロジウム及び／又はパラジウムを担持してなる水酸化物を得る。次いで、このようにして得た生成物を空気又は水素のような酸化性又は還元性雰囲気中、300～900℃の範囲の温度、好ましくは、400～600℃の範囲の温度で焼成して、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物を生成させ、かくして、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又はパラジウムの金属及び／又は酸化物を担持させてなる粉末触媒を得る。

【0100】この後、上記ロジウム及び／又はパラジウムの金属及び／又は酸化物を担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムの水性スラリーを調製し、これにジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムの前駆体の水溶液を加えた後、この前駆体を加水分解し、乾燥させ、酸化性又は還元性雰囲気中、300～900℃の範囲の温度で焼成する。

【0101】このように、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又は金属及び／又は酸化物を担持させ、更に、その上にジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムを担持させてなる本発明による触媒は、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムと、ロジウム及び／又はパラジウムを担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムとの合計量に基づいて、ロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物を、金属換算にて、0.05～3%の範囲で含む。

【0102】触媒におけるロジウム及び／又はパラジウムの量がロジウム及び／又はパラジウム換算にて3%よりも多いときは、得られる触媒がNOをNO₂にする酸化力において過剰となり、また、ロジウム及び／又はパラジウムをロジウム及び／又はパラジウム酸化物にする酸化力において過剰となり、その結果、リーン条件下において、NO分解の選択性が不十分となる。他方、触媒におけるロジウム及び／又はパラジウムの量がロジウム及び／又はパラジウム換算にて0.05%よりも少ないときは、得られる触媒の触媒反応活性が不十分となる。

【0103】本発明によれば、特に、上記触媒は、ロジウム及び／又はパラジウム換算にて、ロジウム及び／又はパラジウムを0.1～1.5%の範囲で含むことが好ましい。そのような触媒を用いることによって、リッチ条件下において、ロジウム及び／又はパラジウム酸化物をロジウム及び／又はパラジウムに速やかに還元することができると共に、リーン行程において、空間速度に殆ど依

存することなく、長期間にわたって窒素酸化物を接触分解することができる。

【0104】更に、本発明によれば、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又は金属及び／又は酸化物が担持されており、更に、その上にジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムが担持された触媒は、上記ロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物とジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムの合計量に基づいて、上記「担持された」ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムをジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジム換算にて5～30%の範囲で含むことが好ましい。

【0105】本発明による触媒において、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムにロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物が担持されており、更に、その上にジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムが担持された触媒において、上記「担持された」ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムの量が30%よりも多いときは、得られる触媒は、リッチ／リーン行程において、NO分解に対する触媒反応活性が不十分である。他方、上記「担持された」ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムの量が5%よりも少ないときは、得られる触媒は、反応の選択性において改善されない。

【0106】本発明の第3の側面に係わるこのような触媒も、第1及び第2の側面に係わる触媒と同様に、熱に対する抵抗性にすぐれるのみならず、硫黄酸化物に対する抵抗性にもすぐれており、従って、ディーゼルエンジンやリーンガソリンエンジンからの排ガスを脱硝、即ち、窒素酸化物を還元するための触媒として好適に用いができる。

【0107】また、本発明による第3の側面に係わる触媒も、前述した本発明の第1又は第2の側面に係わる触媒と同様に、粉末や粒状物のような種々の形状にて得ることができる。従って、前述したと同様にして、本発明の第3の側面に係わるこのような触媒は、例えば、ハニカム、環状又は球状構造等の種々の触媒構造体にすることができる。

【0108】一例を挙げれば、上述した粉体触媒と有機バインダーの混合物を準備し、これを混練し、ハニカム構造体とし、乾燥させ、焼成することによって、触媒自体からなるハニカム触媒構造体とすることができる。

【0109】このようにして得られるハニカム触媒構造体は、用いた粉体触媒の種類に応じて、(1)ロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物を担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジム、及び／又は(2)ジルコニア、酸化

セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムと、ロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物を担持させたジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジム、及び／又は(3)ロジウム及び／又はパラジウム金属及び／又は酸化物をジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムに担持させ、その上にジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム及び／又は酸化ネオジムを担持させたものからなる触媒を、その構造体の全体にわたって、同じ濃度で有する。従って、前述したように、触媒構造体は、触媒が触媒構造体の壁体の表面から $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みの層に含まれるように、壁体の厚みは $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0110】本発明による第3の側面に係わる触媒は、燃料の燃焼雰囲気が、好ましくは、リッチ条件とリーン条件の間で振動する条件下での触媒反応、好ましくは、5～100秒間隔で振動する条件下での触媒反応において用いられる。リッチ行程とリーン行程の時間幅は、好ましくは、それぞれ0.5～10秒の範囲であり、特に好ましくは、それぞれ4.5～90秒の範囲である。

【0111】リッチ条件は、燃料としてガソリンを用いる場合には、通常、エンジンの燃焼室に重量比で1.0～1.4の空気／燃料比率で燃料を周期的に噴射することによって形成される。リッチ条件下の典型的な排ガスは、数百容量ppmのNO_x、2～10容量%の水、1～5容量%のCO、1～5容量%の水素、数千容量ppmの炭化水素及び0～0.5容量%の酸素を含む。一方、リーン条件下の典型的な排ガスは、数百容量ppmのNO_x、2～10容量%の水、数千容量ppmのCO、数千容量ppmの水素、数千容量ppmの炭化水素及び1～1.5容量%の酸素を含む。

【0112】本発明の触媒を用いるNO_xの接触還元のための好適な温度は、個々のガス組成にもよるが、リッチ条件下において、長期間にわたってNO_xに対して有効な触媒反応活性を有するように、通常、150～500℃の範囲であり、好ましくは、200～450℃の範囲である。上記反応温度域においては、排ガスは、好ましくは、5000～100000hr⁻¹の範囲の空間速度で処理される。

【0113】このようにして、本発明によれば、周期的なリッチ／リーン燃料供給行程によって供給された燃料の燃焼によって生成した窒素酸化物を含む排ガスを上述した触媒に接触させることによって、酸素、硫黄酸化物又は水分の存在下においても、安定して、しかも、効率よく、窒素酸化物を窒素と酸素とに接触分解することができる。

【0114】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、すべての「部」及び「%」は、特に

明示しない限り、重量基準である。

【0115】I. 本発明の第1の側面の実施例

(1) 触媒の調製

【0116】実施例1

イオン交換水100mLに硝酸ロジウム水溶液16.80g(Rhとして0.90重量%)を加えた。水素型β-ゼオライト(ゼオリスト インターナショナル(Zeolyst International) 製CP814E-75、Si₂O₃/Al₂O₃モル比=75、)60gを120℃で24時間乾燥させた後、上記硝酸ロジウム水溶液に加えてスラリーとした。

【0117】pHコントローラを用いて、スラリーのpHを約4に保ちながら、1/10規定(0.1規定)のアンモニア水を上記スラリーに攪拌下に滴下した。滴下終了後、スラリーを1時間熟成して、ロジウムイオンを担持させたβ-ゼオライトを得た。このようにして得たロジウムイオンを担持させたβ-ゼオライトを沪取し、イオン交換水にて十分に洗浄して、ロジウムとしてロジウムイオン0.25%を担持しているβ-ゼオライト粉末を得た。このようにして得たロジウムイオンを担持させたβ-ゼオライト粉末を、空気中、500℃で3時間、加熱焼成して、ロジウム換算にてロジウム金属及び／又はその酸化物0.25%(β-ゼオライト粉末触媒に基づいて)を担持させてなるβ-ゼオライト粉末触媒を得た。

【0118】上記β-ゼオライト粉末触媒60gをシリカゲル(日産化学工業(株)製スノーテックスN、シリカとして20重量%)6gと水適量とを混合した。ジルコニアボール100gを粉碎媒体として用いて、この混合物を遊星ミルで5分間粉碎して、ウォッシュコート用スラリーを得た。1平方インチ当りのセル数600のコーニーライト製のハニカム基体に上記ウォッシュコート用スラリーを塗布して、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒1という。

【0119】実施例2

硝酸ロジウム水溶液33.60gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属及び／又はその酸化物0.5%を担持してなるβ-ゼオライト粉末触媒を得た。このβ-ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーニーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒2という。

【0120】実施例3

硝酸ロジウム水溶液67.20gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属及び／又はその酸化物1%を担持してなるβ-ゼオライト粉末触媒を得た。このβ-ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーニーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得

た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒3という。

【0121】実施例4

ゼオライトとして水素型 β -ゼオライト（ゼオリスト インターナショナル（Zeolyst International）製CP814E-25を空気中、500°Cで焼成したもの、 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=25、）を用いるとと共に、硝酸ロジウム水溶液33.60gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属及び／又はその酸化物0.5%を担持してなる β -ゼオライト粉末触媒を得た。この β -ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーディーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒4という。

【0122】実施例5

ゼオライトとして水素型USY-ゼオライト（ゼオリスト インターナショナル（Zeolyst International）製CVB720、 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=30、）を用いるとと共に、硝酸ロジウム水溶液33.60gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属及び／又はその酸化物0.5%を担持してなるUSY-ゼオライト粉末触媒を得た。このUSY-ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーディーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒5という。

【0123】実施例6

ゼオライトとして水素型ZSM-5-ゼオライト（ゼオリスト インターナショナル（Zeolyst International）製CVB3024を空気中、500°Cで焼成したもの、 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=30、）を用いるとと共に、硝酸ロジウム水溶液33.60gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算にてロジウム金属及び／又はその酸化物0.5%を担持してなるZSM-5-ゼオライト粉末触媒を得た。このZSM-5-ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーディーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒6という。

【0124】実施例7

ゼオライトとして水素型フェリエライト-ゼオライト（ゼオリスト インターナショナル（Zeolyst International）製CP914（ $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=55）を空気中、500°Cで焼成したもの）を用いるとと共に、硝酸ロジウム水溶液33.60gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算にてロジウム金属及び／又はその酸化物0.5%を担持してなるフェリエライト-ゼオライト粉末触媒を得た。このフェリエライト-ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーディーライト

製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒7という。

【0125】実施例8

イオン交換水100mLに硝酸パラジウム水溶液7.60g（Pdとして8.01重量%）を加えた。水素型 β -ゼオライト（ゼオリスト インターナショナル（Zeolyst International）製CP814E-75、 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=75）60gを120°Cで24時間乾燥させた後、上記硝酸パラジウム水溶液に加えてスラリーとした。

【0126】このスラリーをロータリーエバボレータ（Buch製RE111）を用いて80°Cで乾燥させた。このようにして得た硝酸パラジウムを担持させた β -ゼオライトを得た。このようにして得たロジウムイオンを担持させた β -ゼオライトを、空気中、500°Cで1時間加熱焼成して、パラジウム換算にてパラジウム金属及び／又はその酸化物1%（ β -ゼオライト粉末触媒に基づいて）を担持してなる β -ゼオライト粉末触媒を得た。

【0127】この β -ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーディーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒8という。

【0128】実施例9

硝酸ロジウム水溶液53.76gと硝酸パラジウム水溶液1.52gを用いた以外は、実施例8と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属及び／又はその酸化物0.8%とパラジウム換算でパラジウム金属及び／又はその酸化物0.2%を担持させてなる β -ゼオライト粉末触媒を得た。この β -ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーディーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒9という。

【0129】比較例10

γ-アルミナ粉末（住友化学工業（株）製KC-501）を用いて、実施例1と同様にして、ロジウムイオン0.25%を担持してなるγ-アルミナ粉末触媒を得た。このγ-アルミナ粉末触媒を実施例1と同じコーディーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒10という。

【0130】比較例11

テトラアンミン白金硝酸塩水溶液24.40g（白金として2.55重量%）を用いた以外は、実施例8と同様にして、白金換算にて白金金属及び／又はその酸化物1%を担持してなる β -ゼオライト粉末触媒を得た。この β -

ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーボーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒11という。

【0131】比較例12

イオン交換水100mLに塩化イリジウム三水塩(1rCl₃·3H₂O)2.24gを溶解させた。酸化チタン二水塩(TiO₂·2H₂O、堺化学工業(株)製SSP-25)60gを120°Cで24時間乾燥させた後、上記塩化イリジウム水溶液に加えてスラリーとした。

【0132】このスラリーをロータリーエバボレータ(Buch製RE111)を用いて80°Cで乾燥させた。このようにして得た三塩化イリジウムを担持させた酸化チタン水化物を加熱し、窒素雰囲気中、900°Cで1時間焼成して、イリジウム換算でイリジウム金属のナノ結晶2% (酸化チタン粉末触媒に基づいて)を担持してなる酸化チタン粉末触媒を得た。

【0133】この酸化チタン粉末触媒を実施例1と同じコーボーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒12という。

【0134】比較例13

硝酸ロジウム水溶液0.67gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属及び/又はその酸化物0.01%を担持してなるβ-ゼオライト粉末触媒を得た。このβ-ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーボーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒13という。

【0135】比較例14

イオン交換水100mLに硝酸パラジウム水溶液22.80g(Pdとして8.01重量%)を加えた。水素型β-ゼオライト(ゼオリストインターナショナル(Zeolyst International)製CP814E-75、Si₂O₃/Al₂O₃モル比=75)60gを120°Cで24時間乾燥させた後、上記硝酸パラジウム水溶液に加えてスラリーとした。

【0136】このスラリーをロータリーエバボレータ(Buch製RE111)を用いて80°Cで乾燥させた。このようにして得た硝酸パラジウムを担持させたβ-ゼオライトを空気中、500°Cで1時間加熱焼成して、パラジウム換算でパラジウム金属及び/又はその酸化物3% (β-ゼオライト粉末触媒に基づいて)を担持してなるβ-ゼオライト粉末触媒を得た。

【0137】このβ-ゼオライト酸化チタン粉末触媒を

実施例1と同じコーボーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒14という。

【0138】(2) 性能試験

上記実施例による触媒1~9と上記比較例による触媒10~14を用いて、窒素酸化物を含有するガスを以下の条件下還元した。窒素酸化物から窒素への変換率(除去率)はケミカル・ルミネッセンス法にて求めた。

【0139】試験方法

リッチ条件下のNOxの還元実験に用いた混合物の組成は次のとおりである。

NO	: 500 ppm
SO ₂	: 40 ppm
O ₂	: 0.4%
CO	: 2%
C ₃ H ₆ (プロピレン)	: 2000 ppm
H ₂ O	: 9.0%
H ₂	: 2%

【0140】リーン条件下的ガスは、リッチ条件下的混合物に酸素を注入して調製したものであって、その組成は次のとおりである。

NO	: 456 ppm
SO ₂	: 37 ppm
O ₂	: 9.2%
CO	: 1.8%
C ₃ H ₆ (プロピレン)	: 1822 ppm
H ₂ O	: 8.2%
H ₂	: 1.8%

【0141】ガス雰囲気を周期的に10~120秒間隔でリッチ/リーン条件の間で振動させ、リッチ/リーン時間幅の1/10をリッチ時間とする触媒反応において、それぞれの触媒の性能を調べた。

【0142】(i) 空間速度:

70000 hr⁻¹ (リーン条件下)

69312 hr⁻¹ (リッチ条件下)

(ii) 反応温度: 200、250、300、350、400、450及び500°C

【0143】結果を表1に示す。表1から明らかのように、本発明による触媒は、窒素酸化物の除去率が高い。これに対して、比較例による触媒は、概して、窒素酸化物の除去率が低い。更に、本発明による触媒は、高温域で用いても、耐久性にすぐれしており、また、硫黄酸化物に対しても、高い耐性を有する。

【0144】

【表1】

	リッチ／リーン幅 (秒)	温 度 (℃)						
		200	250	300	350	400	450	500
実施例 1	0.5/5	95.9	99.9	99.9	99.8	97.6	92.4	82.2
	3/30	93.5	99.8	99.5	98.3	92.4	87.9	74.0
	6/60	91.3	95.3	95.1	93.6	88.0	74.7	60.4
	12/120	39.4	48.2	44.1	30.7	21.1	11.3	2.9
実施例 2	6/60	99.9	99.9	98.6	96.4	93.2	89.8	81.9
実施例 3	6/60	99.9	99.9	99.5	95.4	91.7	85.0	73.5
実施例 4	6/60	99.9	99.9	99.5	97.4	94.1	90.7	84.0
実施例 5	6/60	87.3	89.5	85.1	74.0	66.2	45.4	30.8
実施例 6	6/60	79.9	80.7	77.8	64.3	54.1	42.4	23.1
実施例 7	6/60	72.0	79.3	74.2	61.5	50.0	36.9	18.3
実施例 8	6/60	99.8	99.9	99.9	98.3	92.4	85.9	76.4
実施例 9	6/60	99.9	99.9	99.9	99.1	96.2	93.5	90.1
実施例 10	6/60	0.0	0.0	5.7	12.0	27.5	36.2	51.4
実施例 11	6/60	32.1	22.6	23.6	18.2	4.5	2.1	0.0
実施例 12	6/60	24.5	21.1	15.6	6.3	1.8	0.0	0.0
実施例 13	6/60	61.1	74.1	73.6	64.3	60.2	58.5	43.7
実施例 14	6/60	97.9	97.7	97.1	85.3	56.2	34.0	16.8

【0145】II. 本発明の第2の側面の実施例

(1) 触媒の調製

【0146】実施例1

イオン交換水100mLに硝酸ロジウム水溶液16.80g (Rhとして0.90重量%) を加えた。水素型β-ゼオライト(ゼオリスト インターナショナル (Zeolyst International) 製CP814E-75、Si₂O₃/Al₂O₃ モル比=7.5) 6.0gを120°Cで24時間乾燥させた後、上記硝酸ロジウム水溶液に加えてスラリーとした。

【0147】pHコントローラを用いて、スラリーのpHを約4に保ちながら、1/10規定(0.1規定)のアンモニア水を上記スラリーに攪拌下に滴下した。滴下終了後、スラリーを1時間熟成して、ロジウムイオンを担持させたβ-ゼオライトを得た。このようにして得たロジウムイオンを担持させたβ-ゼオライトを沪取し、イオン交換水にて十分に洗浄して、ロジウム換算でロジウムイオン0.25%を担持してなるβ-ゼオライト粉末を得た。このようにして得たロジウムイオンを担持させたβ-ゼオライト粉末を加熱し、空気中、500°Cで3時間焼成して、ロジウム換算にてロジウム金属及び/又はその酸化物0.25% (β-ゼオライト粉末に基づいて) を担持してなるβ-ゼオライト粉末を得た。

【0148】上記ロジウム金属及び/又はその酸化物を担持させたβ-ゼオライト粉末6.0gをチタニアゾル(堺化学工業(株)製SSP-ゾル、チタニアとして40重量%) 16.67gとよく混合した後、乾燥し、空気中、800°Cで3時間、焼成して、ロジウム金属/酸化物をロジウム換算にて0.25%とチタニアをチタニア換算にて10%を担持してなるβ-ゼオライト粉末触媒を得た。

【0149】上記β-ゼオライト粉末触媒をシリカゾル(日産化学工業(株)製スノーテックスN、シリカとして20重量%) 6gと水適量とを混合した。ジルコニアボール100gを粉碎媒体として用いて、この混合物を遊星ミルで5分間粉碎して、ウォッシュコート用スラリーを得た。1平方インチ当りのセル数600のコーナーライト製のハニカム基体に上記ウォッシュコート用スラリーを塗布して、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒1という。

【0150】実施例2

硝酸ロジウム水溶液33.60gとチタニアゾル25.05gとを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属/酸化物0.5%とチタニア換算にてチタニア15%とを担持してなるβ-ゼオライト粉末触媒を得た。このβ-ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーナーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒2という。

【0151】実施例3

硝酸ロジウム水溶液67.20gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算にてロジウム1%を担持してなるβ-ゼオライト粉末を得た。

【0152】このβ-ゼオライト粉末6.0gを水酸化ジルコニア(Zr(OH)₄、アルドリッヂ社製)8.67gとよく混合し、乾燥した後、空気中、800°Cで3時間焼成して、ロジウム換算にてロジウム金属/酸化物0.25%とジルコニア換算にてジルコニア10%とを担持してなるβ-ゼオライト粉末触媒を得た。

【0153】このβ-ゼオライト粉末触媒を実施例1と

同じコーダイト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒3という。

【0154】実施例4

ゼオライトとして水素型 β -ゼオライト（ゼオリスト インターナショナル（Zeolyst International）製CP814E-25 ($\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=2.5) を空気中、500°Cで焼成したもの）を用いると共に、硝酸ロジウム水溶液33.60gとチタニアゾル33.34gとを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算にてロジウム金属／酸化物0.5%とチタニア換算にてチタニア20%とを担持してなる β -ゼオライト粉末触媒を得た。この β -ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーダイト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒4という。

【0155】実施例5

ゼオライトとして水素型USY-ゼオライト（ゼオリスト インターナショナル（Zeolyst International）製CVB720、 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=3.0、）を用いると共に、硝酸ロジウム水溶液33.60gとを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算にてロジウム金属／酸化物0.5%とチタニア換算にてチタニア10%とを担持してなるUSY-ゼオライト粉末触媒を得た。このUSY-ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーダイト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒5という。

【0156】実施例6

ゼオライトとして水素型ZSM-5-ゼオライト（ゼオリスト インターナショナル（Zeolyst International）製CVB3024 ($\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=3.0) を空気中、500°Cで焼成したもの）を用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算にてロジウム金属／酸化物0.5%とチタニア換算にてチタニア10%とを担持してなるZSM-5-ゼオライト粉末触媒を得た。このZSM-5-ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーダイト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒6という。

【0157】実施例7

ゼオライトとして水素型フェリエライト-ゼオライト（ゼオリスト インターナショナル（Zeolyst International）製CP914 ($\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.5) を空気中、500°Cで焼成したもの）を用いると共に、硝酸ロジウム水溶液33.60gとチタニアゾル8.

34gとを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算にてロジウム金属／酸化物0.5%とチタニア換算にてチタニア5%とを担持してなるフェリエライト-ゼオライト粉末触媒を得た。このフェリエライト-ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーダイト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒7という。

【0158】実施例8

イオン交換水100mLに硝酸パラジウム水溶液7.60g (Pdとして8.01重量%) を加えた。水素型 β -ゼオライト（ゼオリスト インターナショナル（Zeolyst International）製CP814E-75、 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=7.5) 60gを120°Cで24時間乾燥させた後、上記硝酸パラジウム水溶液に加えてスラリーとした。

【0159】このスラリーをロータリーエバボレーター（Buch製RE111）を用いて80°Cで乾燥させた。このようにして硝酸パラジウムを担持させた β -ゼオライトを得、これを、空気中、500°Cで1時間加熱焼成して、パラジウム換算にてパラジウム金属／酸化物1%（ β -ゼオライト粉末に基づいて）を担持させた β -ゼオライト粉末を得た。

【0160】このようにして得たパラジウム金属／酸化物担持 β -ゼオライト粉末60gを水酸化ジルコニア（ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、アルドリッヂ社製）8.67gとよく混合し、乾燥した後、空気中、800°Cで3時間焼成して、ロジウム換算にてロジウム金属／酸化物1.0%とジルコニア換算でジルコニア10%とを担持してなる β -ゼオライト粉末触媒を得た。

【0161】この β -ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーダイト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒8という。

【0162】実施例9

硝酸ロジウム水溶液33.56gと硝酸パラジウム水溶液11.40gとを用いた以外は、実施例8と同様にして、ロジウム換算にてロジウム金属／酸化物0.5%とパラジウム換算にてパラジウム金属／酸化物1.5%とチタニア換算にてチタニア10%とを担持してなる β -ゼオライト粉末触媒を得た。この β -ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーダイト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒9という。

【0163】比較例10～14

本発明の第1の側面の実施例I中の比較例10～14とそれと同じであり、得られた触媒をそれぞれ触媒10～14という。

【0164】比較例15

イオン交換水100mLに硝酸ロジウム水溶液16.80g (Rhとして0.90重量%) を加えた。水素型 β -ゼオライト(ゼオリスト インターナショナル (Zeolyst International) 製CP814E-75、 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=7.5) 6.0gを120°Cで24時間乾燥させた後、上記硝酸ロジウム水溶液に加えてスラリーとした。

【0165】pHコントローラを用いて、スラリーのpHを約4に保ちながら、1/10規定(0.1規定)のアンモニア水を上記スラリーに攪拌下に滴下した。滴下終了後、スラリーを1時間熟成して、ロジウムイオンを担持させた β -ゼオライトを得た。このようにして得たロジウムイオンを担持させた β -ゼオライトを汎取し、イオン交換水にて十分に洗浄して、ロジウム換算でロジウムイオン0.25%を担持している β -ゼオライト粉末を得た。このようにして得たロジウムイオンを担持させた β -ゼオライト粉末を、空気中、500°Cで3時間、加熱焼成して、ロジウム換算にてロジウム金属/酸化物0.25% (β -ゼオライト粉末に基づいて) を担持させた β -ゼオライト粉末を得た。

【0166】上記ロジウム金属/酸化物を担持させた β -ゼオライト粉末6.0gをシリカゾル(日産化学工業(株) 製スノーテックスN、シリカとして20重量%) 6gと適量の水と混合した。得られた混合物をジルコニアボール100gを粉碎媒体として用いて遊星ミルで5分間粉碎して、ウォッシュコート用スラリーを得た。1平方インチ当たりのセル数600のコーナーライト製のハニカム基体に上記ウォッシュコート用スラリーを塗布して、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒15という。

【0167】比較例16

ゼオライトとして水素型 β -ゼオライト(ゼオリスト インターナショナル (Zeolyst International) 製CP814E-25 ($\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=2.5) を空気中、500°Cで焼成したもの) を用いると共に、硝酸ロジウム水溶液33.60gとチタニアゾル3.33gとを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算にてロジウム金属/酸化物0.5%とチタニア換算

にてチタニア2%とを担持してなる β -ゼオライト粉末触媒を得た。この β -ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーナーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒16という。

【0168】比較例17

ゼオライトとして水素型 β -ゼオライト(ゼオリスト インターナショナル (Zeolyst International) 製CP814E-25 ($\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=2.5) を空気中、500°Cで焼成したもの) を用いると共に、硝酸ロジウム水溶液33.60gとチタニアゾル49.95gとを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算にてロジウム金属/酸化物0.5%とチタニア換算にてチタニア30%とを担持してなる β -ゼオライト粉末触媒を得た。この β -ゼオライト粉末触媒を実施例1と同じコーナーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒17という。

【0169】(2) 性能試験

新鮮な又は熱処理した実施例による触媒(触媒1~9)と新鮮な又は熱処理した比較例による触媒(10~17)を用いて、窒素酸化物を含有するガスを以下の条件下に還元した。窒素酸化物から窒素への変換率(除去率)はケミカル・ルミネッセンス法にて求めた。新鮮な触媒の熱処理は、新鮮な触媒を6%の酸素と10%の水と残余窒素からなるガス中、800°Cで7時間加熱することによって行なった。

【0170】試験方法

本発明の第1の側面の実施例におけると同じ。

【0171】結果を表2及び表3に示す。表2及び表3から明らかなように、本発明による触媒は、窒素酸化物の除去率が高い。これに対して、比較例による触媒は、概して、窒素酸化物の除去率が低い。更に、本発明による触媒は、高温域で用いても、耐久性にすぐれしており、また、硫黄酸化物に対しても、高い耐性を有する。

【0172】

【表2】

	リッヂ／リーン幅 (秒)	温 度(℃)						
		200	250	300	350	400	450	500
実施例 1	0.5/5	94.3	99.9	99.9	98.9	97.3	92.1	81.8
		94.3	99.9	99.9	99.1	97.6	91.9	82.0
	3/30	92.5	99.1	99.2	97.3	91.5	86.6	74.0
		92.7	99.0	99.5	96.9	91.3	87.1	73.8
	6/60	91.0	94.3	94.8	93.5	88.5	75.2	62.6
		91.0	94.8	95.1	93.6	88.1	75.0	62.7
	12/120	37.6	48.0	44.7	32.4	23.3	12.0	4.5
		36.9	48.3	44.6	33.0	23.5	12.7	4.5
	6/60	98.6	99.2	99.6	96.4	93.0	88.9	81.2
		98.4	99.3	99.6	96.7	93.0	89.2	81.0
実施例 3	6/60	98.7	99.9	99.3	94.4	90.6	83.9	72.3
		98.5	99.9	99.4	94.0	89.7	82.8	71.6
実施例 4	6/60	97.2	98.4	99.3	95.7	91.1	83.7	74.5
		97.4	98.5	99.5	96.0	91.3	84.0	74.9
実施例 5	6/60	80.9	83.3	84.1	73.5	65.0	43.1	30.2
		79.9	82.5	83.7	73.0	64.6	43.0	29.8
実施例 6	6/60	71.3	74.2	75.3	64.0	43.9	42.1	23.5
		68.5	71.7	71.9	63.8	53.2	40.2	21.8

(注) 上段は新鮮な触媒を用いたときのNO_x除去率であり、下段は熱処理した触媒を用いたときのNO_x除去率である。

【0173】

【表3】

	リッヂ／リーン幅 (秒)	温 度(℃)						
		200	250	300	350	400	450	500
実施例 7	6/60	65.5	71.3	71.7	60.9	48.3	33.5	9.7
		65.1	70.4	70.9	58.5	45.9	31.4	9.0
実施例 8	6/60	99.8	99.9	99.9	98.3	92.4	85.9	76.4
		99.8	99.9	99.9	98.0	91.9	86.1	76.2
実施例 9	6/60	99.9	99.9	99.9	99.1	96.2	93.5	90.1
		99.9	99.9	99.9	99.5	96.5	93.8	91.2
実施例 10	6/60	0.0	0.0	5.7	12.0	27.5	36.2	51.4
実施例 11	6/60	32.1	22.6	23.6	18.2	4.5	2.1	0.0
実施例 12	6/60	24.5	21.1	15.6	6.3	1.8	0.0	0.0
実施例 13	6/60	61.1	74.1	73.6	64.3	60.2	58.5	43.7
実施例 14	6/60	93.0	93.7	94.2	84.3	53.6	19.9	0.0
		79.1	79.5	80.7	73.5	41.0	8.3	0.0
実施例 15	6/60	99.9	99.9	99.5	97.4	94.1	90.7	84.0
		74.9	77.1	78.8	72.6	64.3	53.0	39.7
実施例 16	6/60	99.9	99.9	99.5	97.4	94.1	90.7	84.0
		84.5	88.3	89.1	87.1	81.0	73.8	61.3
実施例 17	6/60	91.5	94.3	94.0	89.7	84.2	81.6	74.0
		91.3	94.6	93.7	88.9	85.0	81.1	74.2

(注) 実施例 10 ~ 13 は新鮮な触媒を用いたときのNO_x除去率である。

【0174】III. 本発明の第3の側面の実施例

(1) 触媒の調製

【0175】実施例1

イオン交換水100mLに硝酸ロジウム水溶液16.80g (Rhとして0.90重量%) を加えた。水酸化ジルコニウム（第一希元素化学工業（株）製RSD）66g 120°Cで24時間乾燥させた後、上記硝酸ロジウム水溶

液に加えてスラリーとした。

【0176】pHコントローラを用いて、スラリーのpHを約4に保ちながら、1/10規定(0.1規定)のアンモニア水を上記スラリーに攪拌下に滴下した。滴下終了後、スラリーを1時間熟成して、ロジウムイオンを担持させた水酸化ジルコニウムを得た。このようにして得たロジウムイオンを担持させた水酸化ジルコニウムを沪

取し、イオン交換水にて十分に洗浄して、ロジウム0.23%を担持させた水酸化ジルコニア粉末を得た。このようにして得たロジウムイオンを担持させた水酸化ジルコニア粉末を、空気中、500°Cで3時間、加熱焼成して、ロジウム換算にてロジウム金属/酸化物0.25%を担持してなるジルコニア粉末触媒を得た。

【0177】上記ジルコニア粉末触媒60gをシリカゾル(日産化学工業(株)製スノーテックスN、シリカとして20重量%)6gと水適量とを混合した。ジルコニアボール100gを粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで5分間粉碎して、ウォッシュコート用スラリーを得た。1平方インチ当りのセル数600のコーナーライト製のハニカム基体に上記ウォッシュコート用スラリーを塗布して、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒1という。

【0178】実施例2

硝酸ロジウム水溶液33.60gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属/酸化物0.5%を担持してなるジルコニア粉末触媒を得た。このジルコニア粉末触媒を実施例1と同じコーナーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒2という。

【0179】実施例3

硝酸ロジウム水溶液100.08gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属/酸化物1.5%を担持してなるジルコニア粉末触媒を得た。このジルコニア粉末触媒を実施例1と同じコーナーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒3という。

【0180】実施例4

イオン交換水1000mLに硝酸セリウム(Ce(NO₃)₃·6H₂O)151.37gを溶解させた。このようにして調製した硝酸セリウム水溶液に0.1規定水酸化アンモニウム水溶液を加えて、水酸化セリウムを沈殿させた。水酸化アンモニウム水溶液の添加終了後、スラリーを1時間熟成した。得られた水酸化セリウムを汎取し、イオン交換水にて十分に洗浄して、水酸化セリウム粉末を得た。

【0181】この水酸化セリウムと硝酸ロジウム水溶液33.60gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属/酸化物0.5%を担持してなる酸化セリウム粉末触媒を得た。この酸化セリウム粉末触媒を実施例1と同じコーナーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒3という。

【0182】実施例5

実施例3と同様にして、ロジウム1.5%を担持させたジルコニア粉末触媒を約120g/Lの割合で実施例1と同じハニカム基体に担持させてなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約30μmであった。

【0183】更に、水酸化ジルコニア(第一希元素化学工業(株)製RSD)66gをシリカゾル(日産化学工業(株)製スノーテックスN、シリカとして20重量%)6gと水適量とを混合した。ジルコニアボール100gを粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで5分間粉碎して、ウォッシュコート用スラリーを得た。

【0184】次に、上記ロジウム1.0%を担持させたジルコニア粉末触媒を担持させてなるハニカム触媒構造体に更に上記水酸化ジルコニアを含むウォッシュコート用スラリーを塗布して、水酸化ジルコニアを30g/Lの割合で担持してなるハニカム触媒構造体を得た。このハニカムを空気中、500°Cで3時間焼成して、触媒5を得た。

【0185】実施例6

実施例5と同様にして、ロジウム1.5%を担持させたジルコニア粉末触媒を約100g/Lの割合で実施例1と同じハニカム基体に担持させてなるハニカム触媒構造体を得た。実施例5と同様にして、このロジウム1.5%を担持させたジルコニア粉末触媒を有するハニカム触媒構造体に更に水酸化ジルコニアを含むスラリーを塗布して、水酸化ジルコニアを約50g/Lの割合で担持してなるハニカム触媒構造体を得た。このハニカムを空気中、500°Cで3時間焼成した。触媒層の全厚みは約40μmであった。この触媒を触媒6という。

【0186】実施例7

実施例3と同様にして、ロジウム換算にてロジウム1.5%を担持させたジルコニア粉末60gを調製した。イオン交換水1000mLに硝酸プラセオジム(Pr(NO₃)₃·6H₂O)31.7gを溶解させた。このようにして調製した硝酸プラセオジム水溶液に0.1規定水酸化アンモニウム水溶液を加えて、水酸化プラセオジムを沈殿させた。水酸化アンモニウム水溶液の添加終了後、スラリーを1時間熟成した。

【0187】このようにして、更に水酸化プラセオジムを担持させたロジウム担持ジルコニア粉末(17%のPr₂O₃と1.3%のRhと82.7%のZrO₂とかなる。)を汎取し、イオン交換水にて十分に洗浄して、粉末触媒を得た。

【0188】この粉末触媒を実施例1と同じコーナーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。ハニカムを空気中、500°Cで3時間焼成した。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒7という。

【0189】実施例8

イオン交換水1000mLに硝酸パラジウム水溶液(パラジウムとして8.01重量%)7.60gを加えた。水酸

化ジルコニウム／水酸化セリウム（80重量%／20重量%）（第一希元素化学工業（株）製）66gを120°Cで24時間乾燥させた後、上記硝酸パラジウム水溶液に加えてスラリーとした。

【0190】このスラリーをロータリーエバボレータ（Buch社製RE111）を用いて80°Cで乾燥させて、硝酸パラジウムを担持した水酸化ジルコニウム／水酸化セリウムを得た。これを、空気中、500°Cで1時間加熱焼成して、パラジウム換算にてパラジウム金属／酸化物1%を担持してなるジルコニア／酸化セリウム粉末触媒を得た。

【0191】このジルコニア／酸化セリウム粉末触媒を実施例1と同じコーボーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒8という。

【0192】実施例9

硝酸ロジウム水溶液53.76gと硝酸パラジウム水溶液1.52gとを用いた以外は、実施例8と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属／酸化物0.8%とパラジウム換算にてパラジウム金属／酸化物0.2%とを担持してなるジルコニア粉末触媒を得た。このジルコニア粉末触媒を実施例1と同じコーボーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒9という。

【0193】実施例10

イオン交換水1000mLに硝酸ネオジム（Nd(NO₃)₃·6H₂O）156.33gを溶解させた。このようにして調製した硝酸ネオジム水溶液に0.1規定水酸化アンモニウム水溶液を加えて、水酸化ネオジムを沈殿させた。水酸化アンモニウム水溶液の添加終了後、スラリーを1時間熟成した。得られた水酸化ネオジムを沪取りし、イオン交換水にて十分に洗浄して、水酸化ネオジム粉末を得た。

【0194】水酸化ネオジムと硝酸ロジウム水溶液33.60gとを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属／酸化物0.5%を担持してなる酸化ネオジム粉末触媒を得た。この酸化ネオジム粉末触媒を実施例1と同じコーボーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒10という。

【0195】実施例11

イオン交換水1000mLに硝酸セリウム（Ce(NO₃)₃·6H₂O）105.96gと硝酸プラセオジム（Pr(NO₃)₃·6H₂O）47.55gを溶解させた。このようにして調製した硝酸セリウム／硝酸プラセオジム水溶液に0.1規定水酸化アンモニウム水溶液を加えて、水酸化セリウム／水酸化プラセオジムを沈殿させ

た。水酸化アンモニウム水溶液の添加終了後、スラリーを1時間熟成した。得られた水酸化セリウム／水酸化プラセオジムを沪取りし、イオン交換水にて十分に洗浄して、水酸化セリウム／水酸化プラセオジム粉末を得た。

【0196】水酸化セリウム／水酸化プラセオジムと硝酸ロジウム水溶液33.60gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算でロジウム金属／酸化物0.5%を担持してなる酸化セリウム／酸化プラセオジム粉末触媒を得た。この酸化セリウム／酸化プラセオジム粉末触媒を実施例1と同じコーボーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒11という。

【0197】比較例12

本発明の第1の側面の実施例I中の比較例10と同じであり、得られた触媒を触媒12という。

【0198】比較例13

テトラアンミン白金硝酸塩水溶液24.40g（白金として2.55重量%）を用いた以外は、実施例8と同様にして、白金換算にて白金金属／酸化物1%を担持させたジルコニア粉末触媒を得た。このジルコニア粉末触媒を実施例1と同じコーボーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒13という。

【0199】比較例14

硝酸ロジウム水溶液0.67gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ロジウム換算にてロジウム金属／酸化物0.01%を担持させたジルコニア粉末触媒を得た。このジルコニア粉末触媒を実施例1と同じコーボーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒14という。

【0200】比較例15

イオン交換水1000mLに硝酸パラジウム水溶液（パラジウムとして8.01重量%）30.40gを加えた。水酸化ジルコニウム（第一希元素化学工業（株）製RS-D）66gを120°Cで24時間乾燥させた後、上記硝酸パラジウム水溶液に加えてスラリーとした。

【0201】このスラリーをロータリーエバボレータ（Buch社製RE111）を用いて80°Cで乾燥させて、硝酸パラジウムを担持した水酸化ジルコニウムを得た。これを、空気中、500°Cで1時間、加熱焼成して、パラジウム換算にてパラジウム金属／酸化物4%を担持してなるジルコニア粉末触媒を得た。

【0202】このジルコニア粉末触媒を実施例1と同じコーボーライト製のハニカム基体に担持させて、触媒約150g/Lを担持してなるハニカム触媒構造体を得た。触媒層の厚みは約40μmであった。この触媒を触媒15という。

【0203】(2) 性能試験

上記実施例による触媒(触媒1~11)と比較例による触媒(12~15)を用いて、窒素酸化物を含有するガスを以下の条件下に還元した。窒素酸化物から窒素への変換率(除去率)はケミカル・ルミネッセンス法にて求めた。

【0204】試験方法

リッチ条件下のNO_xの還元実験に用いた混合物の組成は次のとおりである。

NO	: 500 ppm
SO ₂	: 40 ppm
O ₂	: 0.4%
CO	: 2%
C ₃ H ₆ (プロピレン)	: 2000 ppm
H ₂ O	: 9.0%
H ₂	: 2%
【0205】リーン条件下のガスは、リッチ条件下の混合物に酸素を注入して調製したものであって、その組成は次のとおりである。	
NO	: 456 ppm
SO ₂	: 37 ppm
O ₂	: 9.2%

CO : 1.8%

C₃H₆ (プロピレン) : 1822 ppm

H₂O : 8.2%

H₂ : 1.8%

【0206】ガス雰囲気を周期的に10~120秒間隔でリッチ/リーン条件の間で振動させ、リッチ/リーン時間幅の1/10をリッチ時間とする触媒反応において、それぞれの触媒の性能を調べた。

【0207】(i) 空間速度:

100000 hr⁻¹ (リーン条件下)

99017 hr⁻¹ (リッチ条件下)

(ii) 反応温度: 200、250、300、350、400、450及び500°C

【0208】結果を表4に示す。表4から明らかなように、本発明による触媒は、窒素酸化物の除去率が高い。これに対して、比較例による触媒は、概して、窒素酸化物の除去率が低い。更に、本発明による触媒は、高温域で用いても、耐久性にすぐれしており、また、硫黄酸化物に対しても、高い耐性を有する。

【0209】

【表4】

	リッチ/リーン幅 (秒)	温 度 (°C)						
		200	250	300	350	400	450	500
実施例 1	0.5/5	97.9	99.9	99.9	99.8	98.5	93.7	85.3
	3/30	94.3	99.8	99.6	98.9	93.5	89.2	78.1
	6/60	85.6	91.7	92.1	90.7	88.4	75.7	67.0
	12/120	37.5	43.8	47.0	37.9	30.4	18.6	9.7
実施例 2	6/60	95.6	96.4	96.6	95.5	92.6	88.0	83.3
実施例 3	6/60	96.8	97.3	97.5	93.4	89.4	83.2	71.6
実施例 4	6/60	97.0	98.9	98.5	95.3	94.9	90.1	88.8
実施例 5	6/60	97.5	98.7	99.1	94.5	93.2	92.0	87.4
実施例 6	6/60	97.9	98.9	99.3	95.2	93.6	92.5	88.1
実施例 7	6/60	99.1	99.5	99.9	99.5	98.4	96.9	93.0
実施例 8	6/60	97.8	98.9	96.7	94.2	89.3	82.9	70.3
実施例 9	6/60	96.1	96.3	96.9	93.9	90.1	87.3	80.2
実施例 10	6/60	95.4	96.1	96.7	92.3	93.0	87.8	83.5
実施例 11	6/60	97.2	98.4	98.9	96.4	94.6	90.7	86.5
実施例 12	6/60	0.0	0.0	5.7	12.0	27.5	36.2	51.4
実施例 13	6/60	28.8	24.5	20.9	18.7	4.0	2.2	0.0
実施例 14	6/60	24.5	21.1	15.6	6.3	1.8	0.0	0.0
実施例 15	6/60	48.8	59.3	58.9	51.4	49.3	47.6	37.8

【0210】

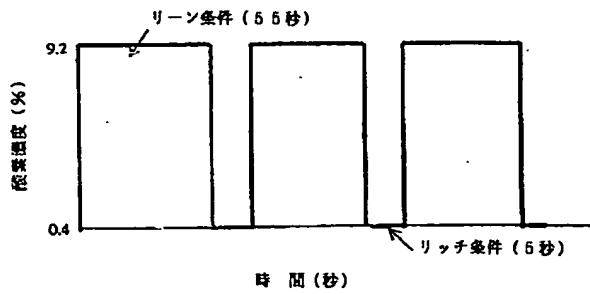
【発明の効果】以上のように、本発明の方法と触媒によれば、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、また、高い反応温度においても、周同期的リッチ/リーン燃料供給方式にて供給した燃料を燃焼させ、この燃焼によって生成した排ガス中のNO_xを、耐久性よく安定

に、しかも、効率よく、窒素と酸素とに接触分解することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、1分間隔の周同期的リッチ/リーン燃料供給行程であって、そのうち、5秒間をリッチ時間幅としたものを示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
B 0 1 J 29/67		B 0 1 J 35/10	3 0 1 F
29/74	Z A B	37/02	1 0 1 D
35/10	3 0 1		3 0 1 M
37/02	1 0 1	37/30	
	3 0 1	F 0 1 N 3/10	A
37/30			Z
F 0 1 N 3/10		3/24	R
		3/28	3 0 1 C
3/24			3 0 1 P
3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/36	1 0 2 A
			1 0 2 B
			1 0 2 H
		B 0 1 J 23/56	3 0 1 A

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.